

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo estrutural e de defeitos no LiTaO_3 através de
simulação computacional**

Por

SABRINA MARQUES DE FREITAS

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Cidade Universitária "Prof. José Aloísio de Campos"
São Cristóvão - SE – Brasil

Estudo estrutural e de defeitos no LiTaO_3 através de simulação computacional

SABRINA MARQUES DE FREITAS

Dissertação apresentada ao
Departamento de Física da
Universidade Federal de Sergipe, para
a obtenção do título de Mestre em
Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende

Fevereiro/2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Núcleo de Pós-Graduação em Física

“Estudo estrutural e de defeitos no LiTaO_3 através de simulação computacional”

por

Sabrina Marques de Freitas

Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia dezesseis de fevereiro do ano dois mil e dezessete perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:


Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende
(DFCI-UFS)


Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima
(DFCI-UFS)


Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire
(DQI-UFS)

“Mas a sabedoria que do alto vem é, primeiramente pura, depois pacífica, moderada, tratável, cheia de misericórdia e de bons frutos, sem parcialidade, e sem hipocrisia. ”

Tiago 3:17

“Conhecereis a verdade, e a verdade vos libertará. ”

Jesus Cristo

Dedico este trabalho à minha mãe
Helena e aos meus irmãos Vinícius e Juliana.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, não qualquer deus, mas ao Deus bíblico pois nunca me deixou esquecer quem Ele é e tudo que pode fazer. Por ser tão generoso e permitir que o ser humano alcance tal de conhecimento. A Ti toda honra e glória sempre.

Ao professor Marcos pela paciência, incentivo e orientação.

À minha mãe, Helena, e irmãos, Vinícius e Juliana, por todo amor, compreensão, apoio, conselhos, amizade, tudo. Obrigada por estarem perto ‘mesmo sem estar’. Vocês são as melhores pessoas do mundo.

À minha família, tias Eliene e Dilma, tios Paulo e Nilson, primos Guilherme e Thiago e vó Tina, muito obrigada por se fazerem presentes mesmo longe. Não pense que eu me esqueci de sua passagem pra Marte, Thiago.

Ao meu pai pelo apoio e confiança.

A William e Poliana, vocês são muito importantes para mim. Vocês foram peças essenciais em minha vida durante esses dois anos. Obrigada por me acolherem, por me ter como filha. Obrigada pelos conselhos. Obrigada.

A Charles, Renata, Alana e Márcio. Obrigada por todo carinho, risadas, conversas e caronas que me deram.

À igreja em Aracaju. Eu queria citar nomes, mas são muitos e eu não quero esquecer nenhum e todos são muito importantes. Obrigada por me fazer sentir em casa, obrigada por serem meus amigos, por me fazer entender melhor o significado de uma família em Cristo. Um obrigada especial aos solteiros de Aracaju. Eu amo vocês. Todos vocês.

Aos meus amigos de turma, Gilberto e Iure. Que bom que pude passar por isso ao lado de vocês, não seria a mesma coisa sem vocês. Deus me presenteou com a amizade e companheirismo de vocês nesses dois anos.

À Ethe pela amizade.

À Mylene e Janaína pelas vezes que me acolheram em sua casa e pela amizade.

Aos meus colegas de grupo de pesquisa, o melhor que eu poderia ter, Afrânio, Ari, Patrésio e Ricardo. Obrigada por todas as dúvidas que vocês me tiraram.

À Mari (Mariane Rodrigues Cortes) por sempre estar disponível para me ajudar e ao Artur (Artur Falqueto Sonsin) pelas conversas e pela amizade de vocês desde a graduação.

Ao Osmar por me surpreender positivamente e se mostrar um amigo melhor do que eu poderia imaginar e por me ensinar que ciência se faz com discussões.

Aos meus colegas da 6a e 6b, Marcos, Raiane, Jeferson, Bruno, Adolfo. Obrigada por tornarem as horas de estudo menos pesadas e por todas as dúvidas que me tiraram.

Sumário

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	- 11 -
1.1. Considerações Gerais	- 11 -
1.2. Objetivo Geral	- 11 -
1.2.1. Objetivos Específicos	- 12 -
1.3. Organização da dissertação	- 12 -
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	- 14 -
2.1 Tantalato de lítio.....	- 14 -
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	- 19 -
3.1. Simulação computacional	- 19 -
3.1.1. Energia de Rede	- 20 -
3.1.2. Interação de Coulomb	- 21 -
3.1.3. Interações de curto alcance.....	- 22 -
3.1.4. Polarização iônica	- 23 -
3.1.5. Minimização da energia da rede.....	- 25 -
3.1.6. Constantes elásticas.....	- 26 -
3.1.7. Defeito em sólidos.....	- 27 -
3.1.7.1. Defeitos intrínsecos	- 28 -
3.1.7.2. Defeitos extrínsecos	- 29 -
3.1.7.3. Energia dos defeitos	- 30 -
3.1.8. Abordagem de campo médio.....	- 36 -
4. METODOLOGIA	- 38 -
4.1. Introdução	- 38 -
4.2. Parametrização dos potenciais	- 38 -
4.3. Cálculo dos defeitos intrínsecos	- 39 -
4.4. Cálculo dos defeitos extrínsecos	- 40 -
4.5. Abordagem de campo médio.....	- 41 -
4.6. Programa GULP	- 41 -
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	- 42 -
5.1. Obtenção dos parâmetros dos potenciais.....	- 42 -
5.1.1. Parâmetros dos potenciais para o tantalato de lítio	- 42 -
5.2. Defeitos	- 46 -
5.2.1. Defeitos Intrínsecos.....	- 46 -
5.2.1.1. Modelos para a Deficiência de Lítio	- 51 -
5.2.2. Defeito Extrínsecos	- 52 -
5.2.2.1. Dopantes divalentes.....	- 52 -

5.2.2.2. Dopantes trivalentes	- 60 -
5.3. Efeito da concentração dos dopantes.....	- 69 -
5.3.1. Configuração dos fatores de ocupação para o Eu^{3+}	- 69 -
5.3.2. Configuração dos fatores de ocupação para o Nd^{3+}	- 82 -
6. CONCLUSÕES.....	- 90 -
BIBLIOGRAFIA.....	- 92 -
APÊNDICE A	- 99 -

RESUMO

Utilizamos o método de modelagem computacional estática para o estudo estrutural e de defeitos intrínsecos e extrínsecos no LiTaO_3 . O primeiro passo foi modelar os parâmetros dos potenciais que reproduzisse as propriedades estruturais e físicas do LiTaO_3 , Li_2O e Ta_2O_5 . Por conseguinte, calculamos a energia de solução para os defeitos intrínsecos e observamos que os mesmos envolvendo vacância de lítio são os que possuem menor energia de solução. O passo seguinte foi estudar os defeitos provenientes da inserção de íons divalentes e trivalentes na rede do LiTaO_3 . Todos esses cálculos foram feitos através do pacote computacional GULP. Obteve-se que o defeito mais provável é aquele no qual o dopante divalente e trivalente substitui ambos os sítios de Li^+ e de Ta^{5+} , com exceção do Pr^{3+} , cujo mecanismo mais provável é o de substituição no sítio de lítio compensado por vacância de lítio. Por último, estudamos o efeito de diferentes concentrações de Eu^{3+} e Nd^{3+} nas propriedades estruturais e de defeitos no LiTaO_3 .

ABSTRACT

The static computational modeling method was used to study the structural study intrinsic and extrinsic defects in LiTaO_3 host. First step was to model a set of potential parameters to reproduce the structural and physical properties of LiTaO_3 , Li_2O and Ta_2O_5 compounds. Therefore, we calculated the solution energy of intrinsic defects and we have found that defect with lithium vacancy is energetically more probably. The next step was realized the study of insertion of divalent and trivalent ions into the LiTaO_3 . We observed that the most likely defect is that in which the divalent and trivalent dopant replaces both the Li^+ and Ta^{5+} sites, except for Pr^{3+} . Finally, we studied the effect of different concentrations of Eu^{3+} and Nd^{3+} on the structural properties of LiTaO_3 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação estrutural espacial do LiTaO_3 destacando os sítios octaédricos de a) Ta^5 e b) Li^+	15 -
Figura 2: Modelo de Dick e Overhauser para íons. X e Y representam as cargas do caroço e da casca, respectivamente, e k representa a constante da mola. (Araujo R. M., 2010).....	24 -
Figura 3: Esboço das interações entre dois íons descritos pelo modelo de casca e núcleo (Prado & Paschoal, 2011)	25 -
Figura 4: Tipos de defeitos pontuais (Amaral, 2013).....	30 -
Figura 5: Estratégia de Mott-Littleton contendo o defeito (D) centrado na região I, a região IIa que é a interface entre a região interna I e externa IIb, e a região IIb cujo o raio é finito.....	32 -
Figura 6: Comparação de constantes elásticas entre experimento e simulação	45 -
Figura 7: Energia (eV) vs região I.....	47 -
Figura 8: Energia (eV) vs região IIa.....	48 -
Figura 9: Energia de solução em função do raio iônico para dopantes divalentes	57 -
Figura 10: Energia de solução em função do raio iônico para dopantes trivalentes	67 -
Figura 11: Comparação dos valores experimental e simulado da variação do volume de célula unitária dos pós de LiTaO_3 puro e dopado com Eu^{3+}	72 -
Figura 12: Comparação dos resultados experimental e simulado da variação dos parâmetros de célula unitária do LiTaO_3 puro e dopado com Eu^{3+}	74 -
Figura 13: Fator de ocupação dos sítios Eu^{3+} no LiTaO_3 em função da concentração de Eu^{3+} em mol%. (Gasparotto, et al., 2009)	75 -
Figura 14: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Eu^{3+} no sítio de Li^+ (0,1 mol %).....	79 -
Figura 15: Gráfico da energia de solução pela concentração de Eu^{3+} quando $\text{EuLi} \bullet\bullet > \text{EuTa}''$..	80 -
Figura 16: Gráfico da energia de solução pela concentração de Eu^{3+} quando $\text{EuLi} \bullet\bullet < \text{EuTa}''$..	80 -
Figura 17: Gráfico da energia de solução pela concentração de Eu^{3+} quando $\text{EuLi} \bullet\bullet = \text{EuTa}''$..	81 -
Figura 18: variação do volume de célula unitária de LiTaO_3 puro e dopado com Nd^{3+}	83 -
Figura 19: Variação dos parâmetros de célula unitária do LiTaO_3 puro e dopado com Nd^{3+} ..	84 -
Figura 20: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Nd^{3+} no sítio de Li^+ (0,1 mol %).....	87 -
Figura 24: Gráfico da energia de solução pela concentração de Nd^{3+} quando $\text{NdLi} \bullet\bullet > \text{NdTa}''$..	88 -
Figura 25: Gráfico da energia de solução pela concentração de Nd^{3+} quando $\text{NdLi} \bullet\bullet < \text{NdTa}''$..	88 -
Figura 26: Gráfico da energia de solução pela concentração de Nd^{3+} quando $\text{NdLi} \bullet\bullet = \text{NdTa}''$..	89 -
Figura 24: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Eu^{3+} no sítio de Li^+ (0,25 mol %)	100 -
Figura 25: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Eu^{3+} no sítio de Li^+ (0,5 mol %).....	101 -
Figura 26: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Eu^{3+} no sítio de Li^+ (1,0 mol %).....	102 -
Figura 27: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Nd^{3+} no sítio de Li^+ (0,25 mol %).....	103 -

Figura 28: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Nd^{3+} no sítio de Li^+ (0,5 mol %)	- 104 -
Figura 29: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Nd^{3+} no sítio de Li^+ (1,0 mol %)	- 105 -

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros do potencial de curto alcance para o LiTaO_3	- 43 -
Tabela 2: Parâmetros do potencial de três corpos	- 43 -
Tabela 3: Parâmetros Shell model	- 43 -
Tabela 4: Comparação dos parâmetros de rede	- 44 -
Tabela 5: Comparação entre os parâmetros físicos do LiTaO_3	- 44 -
Tabela 6: Energia de formação dos defeitos	- 48 -
Tabela 7: Energia da rede para o tantalato de lítio e dos óxidos de tântalo e lítio	- 49 -
Tabela 8: Mecanismo de reação dos defeitos intrínsecos	- 49 -
Tabela 9: Energia de solução dos defeitos intrínsecos	- 50 -
Tabela 10: Energias de possíveis reações que levam à deficiência de Li_2O	- 52 -
Tabela 11: Potenciais e energia da rede para MO	- 53 -
Tabela 12: Energia de formação dos defeitos extrínsecos	- 54 -
Tabela 13: Energia de formação gerada por dopantes divalentes M^{2+}	- 56 -
Tabela 14: Energia de formação gerada por dopantes divalentes M^{2+}	- 56 -
Tabela 15: Potenciais e energia da rede para M_2O_3 (terras raras)	- 61 -
Tabela 16: Potenciais e energia da rede para M_2O_3 (metais de transição)	- 62 -
Tabela 17: Energia de formação dos defeitos extrínsecos	- 62 -
Tabela 18: Energia de solução gerada por dopantes trivalentes M^{3+}	- 65 -
Tabela 19: Energia de solução gerada por dopantes trivalentes M^{3+}	- 66 -
Tabela 20: Comparação do volume obtido experimental e computacionalmente para LiTaO_3 puro e dopado	- 71 -
Tabela 21: Comparação dos parâmetros de rede 'a' e 'c' do LiTaO_3 dopado com diferentes concentrações de Eu^{3+}	- 72 -
Tabela 22: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,001 mol de Eu^{3+}	- 78 -
Tabela 26: Volume para LiTaO_3 puro e dopado com Nd^{3+}	- 82 -
Tabela 27: Parâmetros de rede 'a' e 'c' do LiTaO_3 dopado com diferentes concentrações de Nd^{3+}	- 83 -
Tabela 28: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,001 mol de Nd^{3+}	- 86 -
Tabela 26: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,0025 mol de Eu^{3+}	- 99 -
Tabela 27: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,005 mol de Eu^{3+}	- 101 -
Tabela 28: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,01 mol de Eu^{3+}	- 102 -
Tabela 29: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,0025 mol de Nd^{3+}	- 103 -
Tabela 30: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,005 mol de Nd^{3+}	- 104 -

Tabela 31: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,01 mol de Nd^{3+} ... -
105 -

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Considerações Gerais

O Tantalato de lítio (LiTaO_3) tem sido muito estudado nos últimos anos devido às suas propriedades luminescentes e elétricas quando dopado com metal de transição ou íon terra rara (Abrahams et al., 1966). O LiTaO_3 possui propriedades ferroelétricas (Lee et al, 2011), piezoelétricas (Sokolska, et al., 1998) e piroelétricas (Yang, et al., 2009) e é utilizado como dispositivos de ondas acústicas de superfície (SAW) (Hsu, et al., 2012) em função do seu alto coeficiente de acoplamento eletromecânico, estabilidade em alta temperatura e excelente desempenho em alta frequência (Kitamura, et al., 1992). Na fase ferroelétrica apresenta polarização espontânea paralela à direção do eixo c (Xu, 1991). O LiTaO_3 possui estrutura hexagonal, similar ao LiNbO_3 e tem temperatura de Curie de $\sim 695^\circ\text{C}$ (Loyo-Menoyo, et al., 2005), e polarização espontânea de $\sim 55\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Gopalan, et al., 1998). Por estas propriedades ele é muito utilizado em conversores de frequência não linear (Gahagan, et al., 1999) e dispositivos eletro-ópticos (Andrioli, 2011).

Devido às suas propriedades elétricas, ele tem aplicações em computadores, circuitos elétricos (resistores, capacitores e indutores), aparelhos eletrônicos (diodos e transistores) (Xu, 1991), aparelhos óptico-eletrônicos (células solares, sensores de luz, diodos emissores de luz (LED) (Shi, et al., 2014), (Sokolska, et al., 1998), (Nakamura et al., 2010) que convertem energia elétrica e óptica), aparelhos piezoelétricos (sensores de tensão e conversores de energias elétrica e mecânica) (Xu, 1991) (Andrioli, 2011).

Para o estudo do LiTaO_3 foi utilizada a modelagem computacional clássica, baseada na minimização da energia da rede e na descrição do material através de potenciais interatômicos através do programa GULP (*General Utility Lattice Program*) (Gale, 1997).

1.2. Objetivo Geral

Neste trabalho estudaremos os defeitos gerados por metais divalentes e trivalentes no Tantalato de lítio (LiTaO_3) usando a técnica de simulação computacional clássica estática através do programa GULP (Gale, 1997). Os resultados obtidos serão comparados com dados experimentais encontrados na literatura.

1.2.1. Objetivos Específicos

- ✓ Determinar os parâmetros dos potenciais interatômicos de curto alcance que descrevem algumas das propriedades estruturais e físicas do sistema de interesse, usando o modelo de casca-carço (Shell-model).
- ✓ Calcular os defeitos intrínsecos do tipo Schottky e Frenkel.
- ✓ Calcular os defeitos extrínsecos para dopantes divalentes e trivalentes (terras-raras).
- ✓ Estudar os efeitos de concentração do Eu^{3+} e Nd^{3+} no LiTaO_3 .

A primeira etapa deste trabalho foi o ajuste de parâmetros de potenciais interatômicos que reproduzisse os parâmetros de rede e físicos (constantes elástica e dielétrica) experimentais do LiTaO_3 e dos Li_2O e Ta_2O_5 de forma satisfatória e o cálculo de suas respectivas energias da rede. Em seguida estudamos os defeitos intrínsecos, levando em consideração a deficiência de lítio, que de acordo com (Wu et al, 2012) e (Nakamura et al, 2010) é o defeito intrínseco mais provável. O próximo passo, foi escrever os mecanismos de compensação de carga que descrevesse os possíveis defeitos no LiTaO_3 devido a incorporação de íons divalentes e trivalentes na rede. Depois calcular a energia de solução de cada mecanismo para determinar o defeito extrínseco no LiTaO_3 . Por último, estudamos o efeito de concentração de Eu^{3+} e Nd^{3+} no cristal através da abordagem de campo médio e comparamos nossos resultados com que encontramos na literatura.

1.3. Organização da dissertação

A presente dissertação está organizada da seguinte forma:

No capítulo 2 há uma exposição das propriedades do LiTaO_3 e suas aplicações, tanto puro quando dopado que nos motivou ao desenvolvimento desse trabalho. No capítulo 3 são apresentados a base da fundamentação teórica da simulação computacional estática. No capítulo 4, descreve a metodologia empregada para parametrização dos parâmetros dos potenciais interatômicos e os cálculos das energias dos defeitos. No capítulo 5 apresentamos e discutimos os resultados obtidos a partir do estudo de defeitos

no LiTaO_3 . O último capítulo dessa dissertação traz as conclusões obtidas através da comparação dos nossos resultados com o que encontramos disponível na literatura. Como também os objetivos atingidos no trabalho.

No final deste trabalho serão apresentadas as referências bibliográficas a respeito das obras e textos consultados durante o desenvolvimento deste trabalho e o apêndice com todas tabelas e gráficos dos resultados de concentração de Eu^{3+} e Nd^{3+} no LiTaO_3 .

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Tantalato de lítio

O Tantalato de lítio (LiTaO_3) é um material que vem sendo bastante estudado atualmente devido a suas propriedades piroelétrica, piezoelétrica e eletro-ótica (Rauber, 1978), (Ravez, et al., 1988), (Sinclair, et al., 1989), (Villafuerte-Castrejón, et al., 1990). O LiTaO_3 é um dos materiais ferroelétricos mais importantes de estrutura cristalina do tipo ABO_3 perovskita, hexagonal, com simetria $R3c$ (dimensões da célula unitária: $a = b = 5.154 \text{ \AA}$ e $c = 13,783 \text{ \AA}$) (Abrahams, 1973), tendo uma grande constante não-linear ($d_{33} = 13,6 \text{ pm/V em } 1064 \text{ nm}$) e o coeficiente de geração de segundo harmônico (SHG) ($d_{33}^{2w} = 40,0$ com respeito ao KDP a 1060 nm) (Risk, et al., 2003), (Moses, 1978).

No início de 1949, estudos feitos por Matthias e Remeika (Mathias & Remeika, 1949) consideraram o LiTaO_3 como uma estrutura do tipo de ilmenite FeTiO_3 através de estudos de difração de raios X e difração de nêutrons, concluiu que o LiTaO_3 apresentava uma estrutura derivada do corundum (Al_2O_3), onde se observa que a estrutura é constituída por um empacotamento de átomos de oxigênio formando uma sequência de octaedros distorcidos ao longo do eixo c . (Gasparotto G. , 2007).

A estrutura cristalina da ABO_3 é composta por sítio de oxigênios octaédricos e os sítios de oxigênio octaédricos vizinho são ligados uns aos outros por meio de um íon de oxigênio que serve como um *tie-end*. O LiTaO_3 é ferroelétrico a temperatura ambiente, possuindo apenas uma transição de fase estrutural, ferroelétrico-paraelétrico, a 620°C para o material não estequiométrico e 695°C quando estequiométrico (Loyo-Menoyo, et al., 2005). Sua transição de fase é de segunda ordem, proveniente de suas propriedades dielétricas, piroelétricas e térmicas.

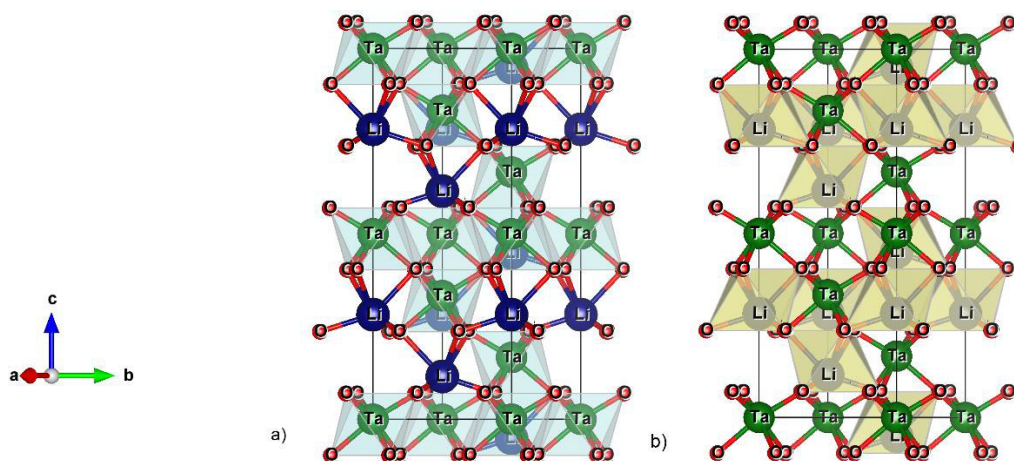


Figura 1: Representação estrutural espacial do LiTaO_3 destacando os sítios octaédricos de a) Ta^{5+} e b) Li^{+} .

Sua polarização elétrica espontânea, $\sim 55 \mu\text{C cm}^{-2}$ (Lee, et al., 2011), possui a mesma direção que a do deslocamento do íon, que coincide com o eixo c. Devido ao fato de o deslocamento dos íons ser unidimensional, a direção de sua polarização espontânea pode ser em +c e -c. (Xu, 1991).

Como dito anteriormente, o LiTaO_3 é um material piezoelétrico, esta piezoelectricidade pode ser direta (geração interna de carga elétrica resultante de uma força mecânica aplicada) ou indireta (a geração interna de uma tensão mecânica resultante de um campo elétrico aplicado) (Graham, 1977). O efeito piezoelétrico no LiTaO_3 depende fortemente a orientação do cristal, o que é relacionado a simetria e estrutura do material (Yue & Yi-jian, 2003). Tal efeito não está presente em materiais que apresentam simetria central. Graças piezoelectricidade o LiTaO_3 pode ser usado em sensores, transdutores, atuadores, moduladores eletroópticos, elementos de memória, geradores de harmônicos, etc. (Yue & Yi-jian, 2003), (Warner, et al., 1966), (Yamada, et al., 1969), (Graham, 1977), (Fraser & Warner, 1966). Os cristais de LiTaO_3 são meios adequados para propagação de ondas ultrassônicas em aplicações de dispositivos acústicos de micro-ondas, devido à sua baixa perda acústica.

Além de ser piezoelétrico o LiTaO_3 é, também, piroelétrico. Onde, todo material piroelétrico é piezoelétrico (Whatmore, 1986). Segundo Whatmore (Whatmore, 1986), a piroelectricidade é um fenômeno que permite que os materiais gerem eletricidade quando mudam de temperatura.

Embora o coeficiente piroelétrico do LiTaO_3 seja menor do que de outros cristais piroelétricos, $2,3 \times 10^8 \text{C cm}^{-2}\text{K}^{-1}$, sua temperatura de Curie é, em contrapartida, mais elevada que a maioria deles. O LiTaO_3 tem chamado atenção para sua aplicação em detectores de infravermelho (Xu, 1991). Um detector infravermelho de cristal de LiTaO_3 é capaz de resistir à radiação infravermelha de alta energia e tem um tempo de resposta rápida de 0,5 ns (Gasparotto, et al., 2009).

Outro dado importante é que ele possui um alto ponto de fusão, 1650°C , e é insolúvel em água, o que o torna um dos materiais piroelétricos mais estáveis, com uma ampla faixa de temperatura de operação (Whatmore, 1986).

Mesmo com diversas aplicações devido suas características elétricas, suas aplicações mais importantes estão no campo da óptica, pois, o LiTaO_3 exibe um bom efeito eletro-óptico linear, um efeito fotoelástico e um efeito óptico não-linear (Dolev, et al., 2009). No entanto, não pode ser usado como um cristal de duplicação de frequência porque sua birrefringência é muito pequena para obter uma correspondência de fase para geração de segundo harmônico (Xu, 1991).

Como um dos materiais fotorrefrativos mais excelentes e úteis, o cristal de LiTaO_3 pode ser aplicado em muitas áreas, tais como dispositivos de ondas acústicas de superfície (Holm, et al., 1996), dispositivos de guia de ondas (Wang, et al., 2001) e campo de armazenamento holográfico (Kratzig, et al, 1978). Nestas aplicações, os íons dopantes, tais como íons terras raras e metais de transição, desempenham nesse material um papel importante porque são responsáveis pelas modificações das propriedades ópticas da matriz (Zheng W.-C. , 1998). Kim e colaboradores (Kim, et al, 2000) acreditavam que o efeito fotorrefrativo dos cristais era atribuído às impurezas do metal de transição e falhas de empilhamento causadas pela não-estequiometria e deficiência de oxigênio nos cristais de LiTaO_3 , por isso um método eficaz para melhorar o efeito fotorrefrativo foi dopando o material com metais de transição como Fe, Cu e Mn (Fang, et al., 2005).

Os cristais de LiNbO_3 e LiTaO_3 foram os materiais ferroelétricos iniciais nos quais a alteração do índice de refração induzida pela luz fotorrefrativa foi descoberta (Ashkin, et al., 1966). Fotorrefração (PR) é, por um lado, o mecanismo básico de gravação de fase óptica. Por outro lado, é um sério obstáculo na aplicação de cristais ferroelétricos em dispositivos optoeletrônicos, como moduladores de luz e defletores, dobradores de frequência, etc. Devido a isso, o mecanismo de PR, bem como sua aplicação à holografia (Smith, 1977), têm sido intensamente investigados.

Além dos estudos sobre o LiTaO₃ dopado, há inúmeros trabalhos que investigaram as propriedades do LiTaO₃ co-dopado, principalmente quando dopado com íons metais de transição, Fe³⁺ (Kim, et al., 2000), Cu²⁺ (Kratzig, et al., 1980), Mn²⁺ (Zhang, et al., 2009). Como dito anteriormente, apesar de apresentar propriedades fotorrefrativas promissoras, ele apresenta uma desvantagem quando dopado com metais de transição. Entre elas podemos citar o baixo limiar de dano e baixa velocidade de resposta, o que restringe sua aplicação no campo da óptica não linear, contudo esse estudo não se limita a dopagem com íons metais de transição. Diversos autores reportam o aumento de seu limiar óptico e velocidade de resposta do LiTaO₃ quando co-dopado. Fang et al. (Fang, et al., 2006) fizeram esse estudo para o LiTaO₃ dopado com Fe²⁺ e co-dopado com Mg²⁺ (Mg:Fe:LiTaO₃), Kim et al. (Kim, et al., 2000), fizeram o Fe:Ce:LiTaO₃, Hu, et al. (Hu, et al., 2011) para o Nd:Mg:LiTaO₃ e Gong, et al. (Gong, et al., 2012) para o Tm:Mg:LiTaO₃.

Muitos trabalhos relatam a aplicação do LiTaO₃ dopado como meio laser para conseguir a amplificação de luz, como: Ho³⁺ (Dominiak-Dzik, et al., 1998), Er³⁺ (Ryba-Romanowski, et al., 1997), Tm³⁺ (Sokolska, et al., 1998), (Sokolskay, et al., 1997), (Sokolska et al., 2000). Hu et al. (Hu, et al., 2011) demonstrou laser em 1083nm de Nd:Mg:LiTaO₃. Sokolska et al. (Sokolska, et al., 1998) apresentaram algumas das propriedades ópticas dos íons Yb³⁺ em Nd: LiTaO₃, Pr: LiTaO₃, Yb: LiTaO₃, concluindo ainda que Pr:LiTaO₃ e Yb:LiTaO₃ podem ser materiais opticamente ativos para aplicações em optoeletrônicos. Em um trabalho anterior (Sokolska et al., 1998) sobre Tm: LiTaO₃ eles se concentraram em propriedades deste sistema em vista de possíveis oscilações laser em torno de 1,9 μ m. Verificou-se que a seção de choque de emissão do túlio é relativamente alta. Gruber et al. (Gruber, et al., 2006) examinaram detalhadamente a divisão de campos de cristais e os níveis individuais de energia para Yb: LiTaO₃, eles concluíram a partir de sua análise espectroscópica de Yb: LiTaO₃ que o cristal tem potencial como um componente em numerosos dispositivos fotônicos.

Ryba-Romanowski, et al (Ryba-Romanowski, et al., 1997) obtiveram cristais de LiTaO₃ dopado com diferentes concentrações de Pr³⁺. Estes cristais apresentaram uma certa habilidade laser associada às transições do nível ³P₀. E são estas intensas transições radiativas do ³P₀ para os multipletes ³F₂ e ³H₄ que fazem do Pr: LiTaO₃ um material bastante promissor para aplicações em óptica eletrônica.

Hu et al. (Hu, et al., 2011), desenvolveram um estudo comparativo das propriedades ópticas e de campo coercitivo de LiTaO₃ puro e dopado de 1-3%mol MgO

que incluem o efeito da dopagem em borda de absorção UV, espectro de transmissão infravermelha de *OH-stretch-mode*, campo coercitivo e danos fotorrefrativo, isso torna o Mg:LiTaO₃ um material ideal para aplicações de laser de alta potencia.

Conforme pode ser visto, diversos trabalhos têm reportado sobre a dopagem do LiTaO₃, com pode ser visto o enfoque é para aplicação laser desse material. Porém, além disso o LiTaO₃ ainda apresenta propriedades luminescentes quando dopado com íons terras raras que é originado a partir das transições eletrônicas entre os níveis internos 4f dos íons terras raras. (Ryba-Romanowski, et al., 2000) (Gasparotto, et al., 2008) (Gryk, et al., 2005).

Diversos estudos reportam as propriedades do tantalato de lítio tanto puro, quanto dopado com íons terras e metais de transição e relatam sua aplicação. Visto que suas propriedades são tão importantes quando dopado que é preciso ter ideia de onde esses dopantes serão incorporados nessa matriz, qual sítio o dopante entra, se entra em um sítio só, qual defeito é gerado quando se incorpora o dopante na rede e muitos trabalhos experimentais não trazem essa informação. Mediante a isso, usou-se a técnica de simulação atomística para obter tais informações.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Simulação computacional

As técnicas de simulação computacional de sólidos nos fornecem uma boa ferramenta preditiva que pode ser usada no estudo de uma gama diversificada de propriedades de estado sólido incluindo termodinâmicas, estruturais, etc. Isto se deve tanto ao desenvolvimento de métodos numéricos e computacionais quanto ao melhor entendimento das forças interatômicas nos sólidos, que são a entrada da física básica de qualquer simulação.

Os métodos de simulação computacional podem ser divididos em quânticos e clássicos e sua escolha dependerá do tipo de estudo a ser realizado. Para o estudo de defeitos, é mais vantajoso o uso da técnica de simulação clássica devido demandar menos tempo computacional. Neste trabalho utilizou-se a técnica de simulação clássica. Além de ser clássica, o método é atomístico e estático. Atomístico pois se trata de um modelo de íon esférico desconsiderando partículas subatômicas e estático pois os potenciais que descrevem as interações entre os átomos não variam com o tempo.

A simulação computacional assume um papel muito importante no estudo de defeitos em cristais iônicos e nos demais materiais, principalmente, quando é difícil desenvolver um método experimental capaz de fazer tal estudo. Geralmente a simulação computacional atua na previsão ou na interpretação de resultados, auxiliando as técnicas experimentais ou até mesmo substituindo algumas delas, nos casos em que há uma grande dificuldade na construção de um aparato experimental.

A técnica de simulação estática baseia-se na escolha de um conjunto de potenciais de interação, os quais são responsáveis pela descrição matemática de um conjunto de propriedades do material, pois a precisão dos parâmetros simulados depende de sua boa escolha.

3.1.1. Energia de Rede

O ponto de partida da maioria das técnicas de simulação é a determinação da energia. A princípio, a energia da rede de um sólido depende, explicitamente, das posições e momentos dos elétrons e núcleos. No entanto, esse problema não pode ser resolvido na teoria e algumas aproximações se fazem necessário. Logo, o efeito dos elétrons é submetido ao efeito dos átomos/íons e a energia pode ser decomposta em interações entre diferentes subconjuntos do número total de átomos N :

$$U = \sum_{i=1}^N U_i + \frac{1}{2!} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N U_{ijk} + \dots \quad (1)$$

Onde U é a energia da rede, o primeiro termo representa a energia dos átomos, o segundo a energia de interação de dois corpos e assim por diante. O termo fatorial é necessário para evitar dupla contagem das interações entre partículas.

Se realizada com os termos de ordem bastante elevada, a decomposição da equação (1) é exata. No entanto, é necessário truncar a expansão em algum ponto. Para a maioria dos materiais iônicos é suficiente incluir somente o termo de dois corpos. Sendo um sólido composto por cátions e ânions rígidos, o que representa o caso mais simples possível, as interações físicas presentes podem ser entendidas intuitivamente.

Logo, a energia da rede por célula unitária pode ser ainda decomposta em duas partes: contribuições devidas às interações de longo alcance (interação de Coulomb) e contribuições devido às interações de curto alcance (Buckingham ou Morse ou outro tipo de interação). Assim, podemos escrever a energia da rede como:

$$U^{rede} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij}(r_{ij}) \quad (2)$$

Em que o primeiro termo representa o potencial de longo alcance que é o potencial de Coulomb e o segundo termo representa o potencial de curto alcance, i e j representam os íons da célula unitária, r_{ij} a distância entre os íons. O somatório exclui os casos onde $i=j$, que são as interações dos íons com eles mesmos.

3.1.2. Interação de Coulomb

É uma interação de longo alcance que influi sobre praticamente toda a estrutura cristalina sendo responsável pela maior contribuição para a energia interna da rede em cristais iônicos. É atrativa entre íons de cargas opostas e repulsiva entre íons de mesma carga. Dada pela lei de Coulomb:

$$U_{ij}^{Coulomb} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3)$$

O potencial de Coulomb é dada por uma série condicionalmente convergente o que a torna difícil de estimar, pois a interação dos íons decai com o inverso de r , mas o número de interação dos íons cresce com a área de superfície da esfera. Com isso, a densidade de energia das interações aumenta com a distância ao invés de decair. A melhor abordagem para solucionar esse problema é o método de Ewald ([Ewald, 1921](#)).

Na aproximação de Ewald, uma distribuição de carga Gaussiana de igual magnitude e sinal oposto, é colocada na posição de cada íon no cristal. Como as cargas se cancelam, a interação eletrostática resultante entre íons converge rapidamente quando somados no espaço real e converge para uma energia U^{real} . A fim de recuperar a energia eletrostática original, é então necessário calcular dois outros termos. Primeiro, a distribuição gaussiana garante uma suavidade maior para a distribuição das cargas, com isso é possível avaliar de forma eficiente este termo, U^{recip} , expandindo a densidade de carga em ondas planas com a periodicidade da rede recíproca. Finalmente, há o termo de auto energia, U^{self} , que surge a partir da interação gaussiana com ele mesmo.

Matematicamente, a soma de Ewald é derivado por uma transformada de Laplace da energia de Coulomb e as expressões finais são:

$$U^{Coulomb} = U^{Real} + U^{recip} + U^{self} \quad (4)$$

$$U^{real} = \frac{1}{2} \sum_R \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\eta^{\frac{1}{2}} r_{ij}) \quad (5)$$

$$U^{recip} = \frac{1}{2} \sum_G \sum_i \sum_j \frac{4\pi}{V^2} q_i q_j \exp(iG \cdot r_{ij}) \frac{\exp-(G^2 / 4\eta)}{G^2} \quad (6)$$

$$U^{self} = - \sum_i q_i^2 \left(\frac{\eta}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

onde, G representa um vetor da rede recíproca e η é um parâmetro que determina a largura da distribuição de carga de Gaussiana.

3.1.3. Interações de curto alcance

A soma Ewald explica a interação de longo alcance, mas é incapaz de descrever o que ocorre quando dois íons carregados são trazidos para perto um do outro.

A interação de curto alcance tem uma componente atrativa e outra repulsiva. A interação repulsiva é proveniente do aumento da repulsão nuclear através da sobreposição da nuvem eletrônica a medida em que os íons se aproximam uns dos outros, isso ocorre apenas para pequenas distâncias. Já a interação atrativa opera em distâncias intermediárias e resulta da formação de dipolos instantâneos entre os íons (um tipo de van der Waals). A magnitude da força atrativa é determinada pelas cargas dos íons.

Para levar em conta as novas informações da mecânica quântica, Born e Mayer ([Born & Mayer., 1932](#)) introduziram um termo repulsivo de curto alcance descrita por:

$$U = A \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) \quad (8)$$

Um termo atrativo é adicionado à equação acima para descrever a interação de Van Der Waals do tipo:

$$U = -\frac{C}{r_{ij}^6} \quad (9)$$

Quando as interações de curto alcance repulsiva e atrativas são combinadas temos o potencial de Buckingham

$$U^{Buckingham} = A \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad (10)$$

onde A representa a repulsão entre dois íons i e j separados por uma distância r , ρ é relacionado ao tamanho e a “dureza” dos íons e C o termo incluído para modelar a dispersão. Esta força será mais forte entre os íons polarizáveis.

O modelo potencial Buckingham provou ser eficaz no incentivo de muitos sistemas de óxido e outros sólidos iônicos. A utilização de tais funções necessita determinar A , ρ e C na equação (9).

Outro potencial de curto alcance é o potencial harmônico ou potencial de três corpos. Há duas interpretações físicas para a introdução desse termo, ou por característica covalente ou por característica iônica. Tomando a primeira, o potencial de três corpos representa a repulsão entre os pares ligados. Assim, a forma escolhida é geralmente um uma harmônica que atua como uma restrição em um ângulo:

$$U_{ijk} = \frac{1}{2} k_2 (\theta - \theta_0)^2 \quad (11)$$

onde k_2 é uma constante de força e θ_0 é o ângulo de equilíbrio.

Os parâmetros deste potencial k_2 e θ_0 também são ajustados empiricamente por comparação com as propriedades conhecidas para o sólido em estudo. O potencial de três corpos foi incluído para descrever a ligação entre o tântalo e seus vizinhos mais próximos.

3.1.4. Polarização iônica

Até agora temos considerado os íons como esferas rígidas que podem ser representados por uma carga pontual. Embora esta seja uma representação razoável de diversos cátions, não é uma boa descrição para ânions que tendem a ser muito mais polarizáveis. Dessa forma é natural que inclua a polarizabilidade de ânions, e em alguns cátions maiores, quando resultados mais confiáveis são exigidos.

Polarizabilidade refere-se à tendência da nuvem de elétrons de um átomo ser distorcida pela presença de um campo elétrico, tal efeito tem grande importância na formação de várias espécies de defeitos, além de influenciar nas constantes elásticas e

dielétricas do material. Na modelagem computacional, os modelos simples de dipolo são inadequados para o cristal iônico, pois levam a uma estimativa excessiva da energia de polarização. Como uma forma alternativa, a polarização iônica pode ser incorporada através do modelo casca-carço.

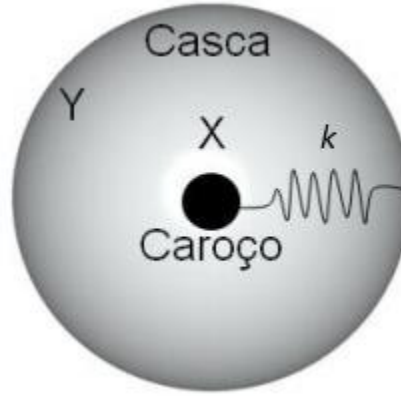


Figura 2: Modelo de Dick e Overhauser para íons. X e Y representam as cargas do carço e da casca, respectivamente, e k representa a constante da mola. (Araujo R. M., 2010)

O modelo casca-carço (*shell model*), concebido por Dick e Overhauser (Dick, et. al., 1958), para inclusão do efeito da polarizabilidade. O qual o íon é dividido em um carço de carga X, que representa o núcleo e os elétrons do interior do íon e, portanto, toda a massa do íon, e uma casca de carga Y (figura 2), que imita os elétrons de valência, tal que a carga iônica total é a soma das cargas X e Y. A casca é acoplado ao carço por uma mola de constante k, de modo que a polarizabilidade pode ser expressa por:

$$\alpha = \frac{Y^2}{k} \quad (12)$$

os parâmetros Y e k para cada íon de um determinado material são geralmente obtidos por ajustes das constantes dielétricas, das propriedades elásticas e dos fônons.

No modelo de casca e núcleo quaisquer interações de curto alcance deveriam, *a priori*, ser consideradas não entre dois íons, mas entre casca-casca (CC), casca-núcleo (CN), núcleo-casca (NC) e núcleo-núcleo (NN). No entanto, os núcleos experimentam

uma blindagem eletrostática devido às cascas, sobrando apenas as interações CC (figura 3). (Prado & Paschoal, 2011)

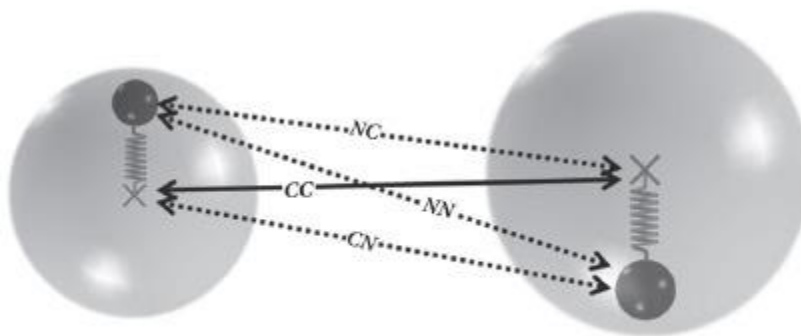


Figura 3: Esboço das interações entre dois íons descritos pelo modelo de casca e núcleo
(Prado & Paschoal, 2011)

3.1.5. Minimização da energia da rede

Após definir a energia interna do sistema, a primeira tarefa a ser executada é a encontrar a estrutura cuja energia é mínima. Minimização eficiente da energia é uma parte essencial da simulação de sólidos, pois é um pré-requisito para qualquer avaliação posterior de propriedades físicas e normalmente representa o estágio computacionalmente mais exigente. Antes de qualquer cálculo de defeito ser executado ou mesmo cálculo de energia de rede, é importante que os íons relaxem para sua configuração de menor energia. Isso é feito para garantir a maior concordância entre a rede simulada e a obtida experimentalmente.

Durante este processo, as forças em cada íon são calculadas e, em seguida, o íon é deslocado ligeiramente em proporção com a força que age sobre ele. Isto continua até que as forças que agem sobre todos os íons são zero.

Os mais modernos pacotes computacionais empregam métodos de segundas derivadas, em particular o método de Newton-Raphson (Catlow, 1982), que minimiza a energia da rede com respeito às coordenadas. Para desenvolver esse método expandimos a energia em série de Taylor até a segunda ordem:

$$U(x + \delta x) = U(x) + \frac{\partial U}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots \quad (13)$$

onde a primeira derivada pode ser escrita como um vetor gradiente, g , e a segunda derivada é referente a matriz de Hessian, H .

Se expandirmos a energia até segunda ordem e usar o procedimento de Newton-Raphson, em que o vector de deslocamento, Δx , a partir da posição atual para o mínimo é determinado pela expressão:

$$\Delta x = -H^{-1} g \quad (14)$$

no qual, $g = \frac{\partial U(x)}{\partial x}$ e $H = \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2}$.

3.1.6. Constantes elásticas

As estruturas cristalinas podem ser quantificadas em termos das constantes elásticas quando submetidas a estímulos de forças externas, da qual a análise fornece informações sobre propriedades estruturais e de fônons para diversas estruturas. Uma das etapas do método computacional utilizado neste trabalho é a utilização de um procedimento teórico para determinação de tais constantes.

A constante elástica está ligada a capacidade de deformação do material, ou seja, sua rigidez. Sendo relacionada com a segunda derivada da densidade de energia em relação a deformação.

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (15)$$

onde V é o volume da célula unitária. Para uma estrutura hexagonal o tensor de tensão elástica possui seis constantes a serem determinadas. A matriz das constantes elásticas para uma estrutura hexagonal é representada por:

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (16)$$

Conhecido o grupo espacial ao qual pertence a estrutura, o Gulp (Gale, 1997) gera as constantes elásticas da estrutura calculando as derivadas segundas em relação a deformação, conforme mostrado a seguir:

$$D_{\varepsilon\varepsilon} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon \partial \varepsilon} \right)_{\text{interno}} \quad (17)$$

$$D_{\varepsilon i} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon \partial \alpha_i} \right)_{\varepsilon} \quad (18)$$

$$D_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha_i \partial \beta_j} \right)_{\varepsilon} \quad (19)$$

onde $D_{\varepsilon\varepsilon}$ é a matriz da derivada segunda em função da deformação, $D_{\varepsilon i}$ é a matriz da derivada segunda entre ε e i e D_{ij} é a matriz da derivada segunda em relação as coordenadas cartesianas. Assim, podemos escrever uma expressão para a constante elástica total:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} (D_{\varepsilon\varepsilon} - D_{\varepsilon i} D_{ij}^{-1} D_{j\varepsilon}) \quad (20)$$

3.1.7. Defeito em sólidos

Ao longo do século 19, cristalógrafos concluíram que os átomos ou unidades estruturais nos cristais foram organizados em estruturas ideais onde todos os sítios estruturais foram ocupados. Os químicos, por sua vez, expressaram as composições em termos da lei de proporções definidas e acreditavam que os compostos inorgânicos tinham composições estequiométricas definidas, invariantes, determinadas pela valência dos átomos constituintes. Isto foi claramente estabelecido no início do século 20 e a questão foi teoricamente resolvido na década de 1930, quando Wagner e Schottky (1930) mostraram, através de tratamentos termodinâmicos estatísticos de fases mistas que as estruturas de cristal podem não ser ideais (Wagner & Schottky, 1930). Alguns sítios da rede estarão vazios e os átomos extras podem ocupar o espaço intersticial entre os átomos

nos sítios da rede. Os sítios da rede vazias e extras são chamados de vacâncias e átomos intersticiais, respectivamente.

Desvios em relação às estruturas ideais estão presentes em qualquer temperatura e ocorrem naturalmente em todos os compostos cristalinos. Estes desvios ou imperfeições são chamados defeitos. A razão para isto é que, por convenção, a estrutura ideal é usada como o estado de referência, e qualquer desvio deste estado ideal é denominado defeito.

É comum discutir as imperfeições nos cristais como defeitos pontuais ou estendidos. Se a imperfeição está limitada a um local estrutural e à sua vizinhança imediata, a imperfeição é denominada um defeito pontual, enquanto os estendidos são aqueles que influenciam a volumes maiores de um material. Defeitos formados dentro de um material que não inclui a presença de quaisquer dopantes é conhecido como defeitos intrínsecos. Em contrapartida, um defeito que incorpora um átomo externo ao composto químico é referido como um defeito extrínseco.

A razão para o nosso interesse e preocupação com defeitos e imperfeições é que eles determinam uma série de propriedades de sólidos cristalinos (Sokolskay, et al., 1997), (Gasparotto, et al., 2009). A inclusão de um defeito em um cristal tem um impacto muito grande sobre as propriedades macroscópicas do material e, em muitos casos, as propriedades desejadas de um material surgem como consequência de defeitos intrínsecos ou extrínsecos. Uma compreensão sobre as propriedades dos defeitos pode facilitar o desenvolvimento de materiais e dispositivos que não seria possível obter se desenvolvido por um sistema perfeito.

3.1.7.1. Defeitos intrínsecos

Os defeitos intrínsecos são defeitos provenientes dos átomos que compõe a a rede do cristal. Pode ser gerado devido ao excesso ou deficiência de alguns dos óxidos de formação do composto. Como é o caso do LiTaO_3 , onde diversos autores reportam a presença de defeitos gerados devido a uma deficiência de lítio. (Bracco, et la., 1995), (Fang, et al., 2005), (Assani, et al., 2009). Os defeitos pontuais intrínsecos mais frequentes nos sólidos iônicos e semi-iônicos podem ser classificados como:

- Schottky é formado por vacâncias no interior da rede, ou seja, um íon é removido do seu sítio da rede, ocupando sítios disponíveis na superfície, criando uma vacância no interior do cristal.

- Pseudo Schottky também é constituído por vacâncias, contudo, é formado por vacâncias das espécies iônicas dos compostos de partida (Li_2O e Ta_2O_5).
- Anti-Schottky consiste em espécies iônicas (cátions e ânions) envolvidas na rede saem da superfície do cristal indo para o interior do cristal ocupando sítios intersticiais.
- Frenkel é um tipo de defeito que um átomo é deslocado de sua posição de rede para um sítio intersticial, criando uma vacância no local original.
- Antisítio ocorre quando dois íons de diferentes espécies trocam de posição, para o caso em questão, quando um íon de lítio ocupa um sítio de tântalo e o de tântalo ocupa um sítio de lítio.

3.1.7.2. Defeitos extrínsecos

As impurezas podem, dependendo da sua concentração e a temperatura, afetar significativamente ou controlar concentrações de defeitos nos cristais. Nas mesmas condições dopantes são propositadamente adicionados para se obter ou adaptar propriedades dependentes de defeitos.

Os defeitos extrínsecos são defeitos provenientes de dopantes, ou seja, quando íons são adicionados à estrutura cristalina. Esse tipo de defeito afeta a estrutura, logo, um defeito extrínseco altera a estequiometria do material. Isto pode conduzir a uma proporção de não-estequiometria dos cátions e ânions ou a introdução de outros átomos/íons dentro do cristal puro.

Os átomos adicionados são chamados dopantes se forem adicionadas intencionalmente ao material, caso contrário, são chamados de impurezas, mas essa definição é deixada de lado na maioria das vezes e ambos os termos são usados sem distinção.

As impurezas e/ou dopantes podem ter diversos efeitos sobre as propriedades dos cristais. Podem gerar átomos intersticial que normalmente afeta a tensão na rede. Quando ionizado sua carga afeta seu estado de eletroneutralidade, ou seja, ser eletricamente

neutro. Os defeitos de substituição também afetarão as propriedades do composto hospedeiro, pois exibem uma diferença no tamanho ou carga em comparação com os átomos hospedeiros que eles substituem.

Neste trabalho, vamos considerar os casos em que existe uma diferença na valência entre o íon dopante e o íon da matriz hospedeira que será substituído. Esses íons estrangeiros, com valência diferente em relação a valência dos íons do cristal, são denominados aliovalente. Pois, como dopantes foi usado íons com valência M^{2+} e M^{3+} (M é qualquer íon dopante) e os íons da nossa matriz hospedeira ($LiTaO_3$) são o tântalo (Ta^{5+}) e o lítio (Li^+). Vale lembrar que há as impurezas isovalentes, que são aquelas cuja valência do íon da matriz hospedeira é a mesma que a impureza vai substituir no cristal.

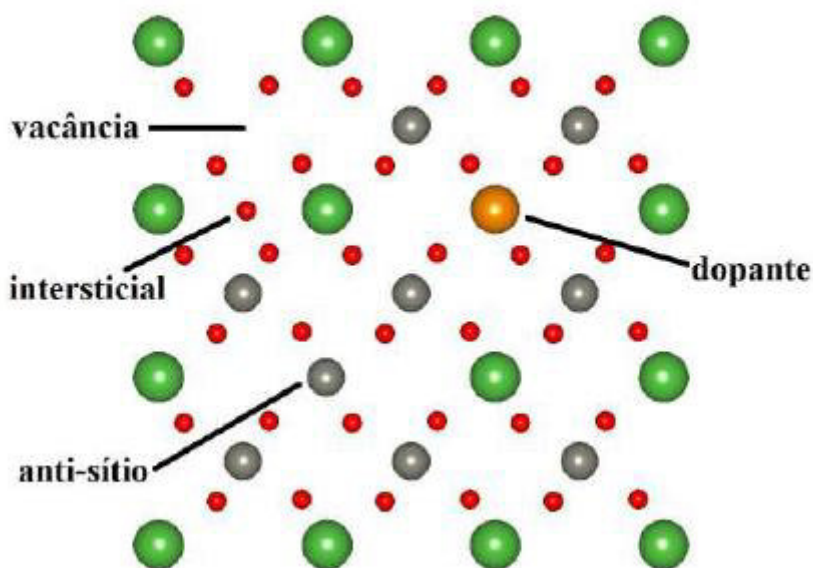


Figura 4: Tipos de defeitos pontuais (Amaral, 2013)

3.1.7.3. Energia dos defeitos

A inclusão de um defeito numa rede perfeita muda as características do material, pois ao ser incluído causa perturbações aos íons vizinhos dessa rede, por consequência, haverá uma relaxação, causando-lhe alterações, e uma minimização da energia da rede defeituosa.

A melhor forma de tratar a energia de uma rede defeituosa foi desenvolvida por Lidiard e Norgett (Lidiard & Norgett, 1972) e Norgett (Norgett, 1972). O tratamento é baseado na noção que a energia total do sistema é minimizada por uma relaxação dos íons próximos ao defeito, a medida em que se distância do defeito menor será essa relaxação da rede.

Logo, a técnica mais apropriada para cálculo da energia de defeitos é o método de Mott-Littleton (Mott & Littleton, 1938). Nesta aproximação, apropriadas para materiais iônicos, calcula-se a polarização P em um ponto r com relação ao defeito de carga q de forma que temos:

$$\vec{P} = \frac{Vq\vec{r}}{4\pi r^3} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (21)$$

onde P é a polarização induzida num ponto qualquer a uma distância r em relação a carga do defeito, V é o volume da célula unitária e ϵ_0 é a constante dielétrica do cristal.

Esse método é conhecido como estratégia das duas regiões. Primeiramente um ponto é definido como sendo o centro do defeito, que coincide com o próprio defeito, ou, no caso de mais de um defeito, o centro está em um ponto médio a todos os defeitos. A rede em volta do defeito é dividida em duas regiões esféricas, com a esfera mais interna sendo a região I, e a região II (sub-dividida em região IIa e IIb). Na esfera um pouco maior conhecida como região IIa há uma interação entre as regiões I e IIb. E a região IIb, onde todos os átomos fora daquelas duas esferas estão, que estende-se ao infinito. As dimensões dessas esferas são determinadas por um raio específico ou por número de íons que elas devem conter. O raio da região I é escolhido de tal forma que a interação do defeito com os íons da região II seja quase nula. Uma região interfacial IIa é introduzida para tratar das curtas interações entre a região I e a região IIb (figura 5)

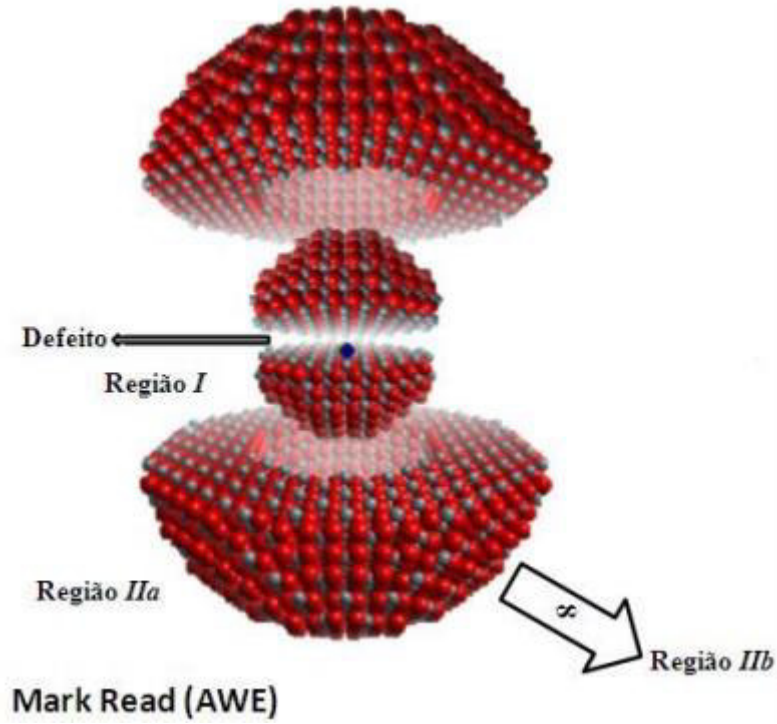


Figura 5: Estratégia de Mott-Littleton contendo o defeito (D) centrado na região I , a região IIa que é a interface entre a região interna I e externa IIb , e a região IIb cujo o raio é finito

A energia total para a rede através da incorporação de um defeito, $U_{tot}(x, \xi)$, é então escrita como uma soma das contribuições das diferentes regiões, tal que:

$$U_{tot}(x, \xi) = U_{11}(x) + U_{12}(x, \xi) + U_{22}(\xi) \quad (22)$$

em que $U_{11}(x)$ representa a energia da região I , em função das coordenadas cartesianas, x , $U_{22}(\xi)$ representa a energia da região II , em função dos deslocamentos dos íons da região II de suas posições de equilíbrio, $U_{12}(x, \xi)$ é a energia de interação entre as duas regiões.

Se o tamanho da região mais interna é grande o suficiente, o que faz com que a presença do defeito quase não seja ‘notada’ na região II , então podemos assumir que tal região consiste em uma rede perfeita logo, a resposta dos átomos nesta região será puramente harmônica, tal que:

$$U_{22}(\xi) = \frac{1}{2} \xi^T H_{22} \xi \quad (23)$$

onde H_{22} é a matriz de Hessian para a região 2. Se assumirmos a condição de que os deslocamentos na região estão em equilíbrio, temos:

$$\left(\frac{\partial U_{tot}(x, \xi)}{\partial \xi} \right)_x = \left(\frac{\partial U_{12}(x, \xi)}{\partial \xi} \right)_x + H_{22} \xi = 0 \quad (24)$$

Combinando a equação (22) e (23), é possível eliminar a energia da região II da energia total sem o cálculo direto da matriz de Hessian.

$$U_{tot}(x, \xi) = U_{11}(x) + U_{12}(x, \xi) - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_{12}(x, \xi)}{\partial \xi} \right)_x \xi \quad (25)$$

Agora, a energia total depende apenas de U_{11} e U_{12} .

A energia de defeitos, U_{tot} , pode ser encontrado através da minimização da energia, sendo:

$$\frac{\partial U_{tot}}{\partial x} = 0 \quad (26)$$

Em que a derivada total com relação a variável x implica na derivação explícita de ξ em relação à x . Este cálculo é difícil de aplicar na prática uma vez que a natureza complexa da U_{tot} se opõe a uma avaliação analítica de $\partial U_{tot} / \partial x$. Uma opção de se encontrar U_{tot} é exigindo que a força em cada íon na região interna seja zero, isto é, por resolução das equações diferenciais parciais:

$$\left(\frac{\partial U_{tot}}{\partial x} \right)_{\xi=cte} = 0 \quad (27)$$

Se a região II estiver em equilíbrio. Desta forma podemos descrever a equação do equilíbrio das forças:

$$\frac{\partial U_{11}(x)}{\partial x} + \left[\frac{\partial U_{12}(x, \xi)}{\partial x} \right]_{\xi=\xi'} - \frac{1}{2} \left[\frac{\partial U_{12}(x, \xi)}{\partial x \partial y} \right]_{\xi=\xi'} \xi = 0 \quad (28)$$

A relação (22) resume as hipóteses da estratégia de Mott e Littleton. Precisamos conhecer os tipos de interação existentes entre as espécies químicas que compõe a matriz, para que possamos tratar explicitamente um determinado sistema físico. No caso dos cristais iônicos, é possível representar o sistema apenas por meio de interação entre pares de íons. Assim, a energia da rede perfeita, U_p , é dada por:

$$U_p = \sum_{i>j} \phi_{ij}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \quad (29)$$

onde R_i representa a configuração de equilíbrio dos constituintes da rede perfeita e ϕ_{ij} é o potencial entre os pares de íons. De maneira análoga, para a rede com defeito, U_d , temos:

$$U_d = \sum_{i>j} \phi_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad (30)$$

onde r_i representa a nova configuração relaxada da rede após a introdução do defeito. Portanto, temos que a energia de formação do defeito é dada por:

$$U_{def} = \sum_{i>j} \phi_{ij}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) - \sum_{i>j} \phi_{ij}(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \quad (31)$$

Vale ressaltar que as duas somatórias distinguem uma da outra pois há, na rede defeituosa, elementos distintos como íons intersticiais, impurezas e vacâncias. Podemos condensar as duas somatórias após adotar algumas convenções:

- I. A posição inicial de um íon intersticial ou a posição final de um íon removido da rede para formar uma vacância é no infinito;

- II. As substituições são tratadas como uma combinação de uma vacância mais um íon intersticial

A partir disso, podemos usar apenas uma somatória ambas as redes, perfeita e defeituosa, tal que:

$$U_{def} = \sum_{i>j} \left[\phi_{ij} \left(\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right| \right) - \phi_{ij} \left(\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right| \right) \right] \quad (32)$$

Agora, vamos especificar os termos da equação 26 na equação 19. Para o primeiro termo, temos:

$$U_{11} = \sum_{\substack{i,j \in I \\ i>j}} \left[\phi_{ij} \left(\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right| \right) - \phi_{ij} \left(\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right| \right) \right] \quad (33)$$

Para a energia de interação de I e II, temos:

$$U_{12} = \sum_{\substack{i \in I \\ j \in II}} \left[\phi_{ij} \left(\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right| \right) - \phi_{ij} \left(\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right| \right) \right] \quad (34)$$

Como se trata de uma somatória envolvendo interação entre duas regiões, redefinimos o termo U_{12} de forma que seja incorporado. Deste modo:

$$U_{12} = \sum_{\substack{i \in I \\ j \in II}} \left[\phi_{ij} \left(\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right| \right) - \phi_{ij} \left(\left| \vec{R}_i - \vec{r}_j \right| \right) \right] \quad (35)$$

Consequentemente, U_{22} é dada por:

$$U_{22} = \sum_{\substack{i,j \in I \\ i>j}} \left[\phi_{ij} \left(\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right| \right) - \phi_{ij} \left(\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right| \right) \right] \quad (36)$$

Porém uma somatória desse tipo não é adequada para descrever essa região uma vez que não é uma função quadrática do deslocamento, como requer a equação (23). Assim, a energia da região II é obtida após uma série de manipulações algébricas, bem

detalhada por Catlow (Catlow, 1982) e a expressão completa para a energia dessa região é dada pela equação:

$$U_{22} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in I \\ j \in II}} \left[\frac{\partial \phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{\partial \vec{r}_j} - \frac{\partial (\vec{R}_i - \vec{r}_j)}{\partial \vec{r}_j} \right] (\vec{r}_j - \vec{R}_j) \quad (37)$$

Substituindo as equações (27), (29) e (31) em (16), temos:

$$U_{tot}(x, \xi) = \sum_{\substack{i, j \in I \\ i > j}} [\phi_{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) - \phi_{ij}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)] + \sum_{\substack{i \in I \\ j \in II}} [\phi_{ij}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) - \phi_{ij}(\vec{R}_i - \vec{r}_j)] + -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i \in I \\ j \in II}} \left[\frac{\partial \phi(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{\partial \vec{r}_j} - \frac{\partial (\vec{R}_i - \vec{r}_j)}{\partial \vec{r}_j} \right] (\vec{r}_j - \vec{R}_j) \quad (38)$$

Que envolve apenas interações entre os íons presentes na região I e interações entre os íons das regiões I e II, ou seja, as interações envolvendo íons exclusivamente da região II foram eliminados o que nos leva a uma equivalência total entre as equações (38) e (25).

3.1.8. Abordagem de campo médio

Uma das dificuldades que se enfrenta quando se trata de simulação de defeitos usando o método de Mott-Littleton é o envolvimento de fatores de ocupação. Ao dopar um material não se sabe como ele irá se comportar, se todo esse dopante incorporará apenas um sítio na matriz hospedeira ou se parte incorporará um sítio e parte outro. Ao utilizar o método de Mott-Littleton leva-se em consideração que todo o dopante incorporará apenas um sítio da rede. Não se leva em consideração a quantidade de dopante que será introduzido no material e nem quanto desse dopante incorpora em seus sítios. Uma abordagem alternativa para lidar com fatores de ocupação é usar a teoria do campo médio (Gale, 1997). Nesta abordagem, as energias de interação são dimensionadas pelo produto dos fatores de ocupação dos sítios. Isso foi implementado no GULP de tal forma que o usuário pode especificar a ocupação do local além das coordenadas e o programa irá lidar automaticamente com os outros aspectos da abordagem de campo médio. Isso inclui assegurar que a ocupação total em um sítio não exceda a unidade.

A teoria de campo médio tem sido bem empregada no tratamento de defeitos como podemos observar em Ruiz-Trejoa (Ruiz-Trejoa, et al., 1999), Davies (Davies, et al., 1999), Wu (Wu, et al., 2005), Glockner (Glockner, et al., 1999). A inclusão de fatores

de ocupação é automatizada no GULP de modo que apenas as ocupações dos sítios têm que ser especificadas e o resto é manipulado pelo programa. Isso inclui a adição de restrições para que os átomos que compartilham o mesmo sítio se movem juntos como uma única partícula, bem como verificar se a soma das ocupações em qualquer local não excede um. ([Gale, 1997](#))

4. METODOLOGIA

4.1. Introdução

O ponto de partida desse trabalho foi o ajuste dos parâmetros do potencial interatômico a temperatura 0K. Esse ajuste é feito de modo empírico no programa, ou seja, dá-se vários chutes até que se encontre parâmetros que reproduza de maneira satisfatória a estrutura do material. Com relação aos parâmetros dos potenciais, mantivemos os parâmetros obtidos da literatura de Jackson e colaboradores ([Jackson & Valério, 2005](#)) para o LiNbO_3 , com exceção do Ta-O que foram ajustados até que os parâmetros estruturais (parâmetros de rede, volume da célula unitária) e físicos do LiTaO_3 estivessem o mais próximo possível dos valores experimentais publicados por Abrahamns ([Abrahamns et al., 1973](#)) e Takanaga ([Takanaga, et al., 1999](#)), respectivamente.

A partir desses parâmetros ajustados foi possível fazer um estudo dos defeitos intrínsecos, tais como Schottky, Pseudo Schottky, Anti-Schottky, Frenkel e de Antisítio e a determinação do mecanismo mais provável. Nesta etapa, os defeitos intrínsecos foram calculados e comparados com os resultados obtidos experimentalmente. Nosso próximo passo foi o cálculo da energia dos defeitos extrínsecos gerados por íons divalentes e trivalentes. Nesta etapa, calculou-se a energia de formação dos defeitos e a energia de solução para diversos mecanismos de compensação de carga, a partir daí, obteve-se o mecanismo de menor energia. Não foi necessário parametrizar os potenciais para os óxidos dopantes pois eles já se encontram na literatura. Os conjuntos de potenciais dos óxidos dopantes utilizados nesse trabalho foram retirados de ([Araújo, et al., 2006](#)) e ([Santos, 2013](#)).

4.2. Parametrização dos potenciais

A obtenção do conjunto de parâmetros que reproduza bem as propriedades físicas e estruturais como as posições atômicas na rede do material em estudo é uma das etapas mais importantes deste trabalho. Seu ajuste é feito de forma empírica no GULP, que consiste em ajustar os parâmetros de curto alcance do potencial até que as propriedades calculadas do material atinjam, o mais próximo possível, os valores obtidos experimentalmente. A escolha do potencial de curto alcance é feita com base nas

características físicas e químicas do material podendo ser Buckingham, Lennard, Morse, Born-Mayer (Gale, 1997) sendo possível incluir o potencial de três corpos. O tantalato de lítio, por exemplo, apresenta ligações iônicas e covalentes (Lee J. D., 1999), portanto, faz-se necessário uma modelagem que atenda essas circunstâncias.

Os parâmetros dos potenciais estudados foram o de Buckingham para a interação Li-O, Ta-O e O-O e de três corpos para O-Ta-O. Um ajuste empírico dos parâmetros, que se baseia em ajustar A , ρ , C do potencial de curto alcance, k_2 e θ_0 da interação de três corpos e os termos ajustáveis de polarização iônica, Y e k , como dito anteriormente, consiste em variar os parâmetros um a um até as propriedades estruturais estejam próximas dos valores experimentais. Para esses ajustes procedemos da seguinte forma: tomamos como ponto de partida o conjunto de potenciais retirado do texto do (Jackson & Valério, 2005) para o LiNbO_3 , pois o LiTaO_3 e o LiNbO_3 têm propriedades e estrutura similares, os parâmetros do potencial para as interações Li-O e O-O não foram alterados, foi ajustado apenas os parâmetros para interação Ta-O. Primeiramente fixamos ρ e variamos A , em seguida, fixamos A e variamos C e assim por diante. Foi encontrado um conjunto de potenciais que reproduzissem bem tanto a estrutura perfeita (sem defeitos) do tantalato de lítio quanto a estrutura dos óxidos de lítio e tântalo (Li_2O e Ta_2O_5).

4.3. Cálculo dos defeitos intrínsecos

Após ajustar todos os parâmetros necessários, foi feito o cálculo de energia dos defeitos. Primeiro foi estudado os defeitos intrínsecos. Calculou a energia de formação de defeitos como vacâncias, interstícios e antisítios de todos os íons constituintes da estrutura. Calculou-se, também, a energia da rede dos óxidos de partida e energia da rede do LiTaO_3 . A partir daí foi feito o cálculo da energia dos defeitos Frenkel, Schottky, Anti-Schottky, Pseudo Schottky e Antisítio e foi determinado qual o defeito mais provável no material. As energias de formação dos defeitos intersticiais foram calculadas para mais de uma posição intersticial. Tais posições foram obtidas por simples inspeção. Tal informação também nos é importante, pois o mecanismo intrínseco mais provável pode nos dá uma ideia de qual mecanismo será predominante quando incluiu impurezas na rede.

Para calcular as energias de solução, partimos de um conjunto de reações de estado sólido escritas com base na notação de Kroger-Vink (Kroger, et al., 1956). A energia de

solução para esses defeitos é determinada de acordo com a adição das energias de formação para cada defeito básico formados por vacâncias e interstícios de lítio e tântalo mais a energia da rede dos óxidos precursores de lítio e tântalo.

Em função dos defeitos intrínsecos no LiTaO_3 serem causados devido à deficiência de lítio no material (Wu, et al., 2011) (Nakamura, et al., 2010) equações de estado sólido que representasse essa circunstância também foram apresentadas.

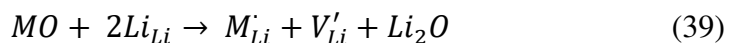
4.4. Cálculo dos defeitos extrínsecos

Nessa parte, foi estudado o comportamento do sólido com a inserção de impurezas em sua rede. Construiu-se alguns modelos de compensação de carga e foi determinado qual é energeticamente favorável através do cálculo da energia de solução. Para isso obteve-se a energia da rede dos óxidos dos dopantes através dos trabalhos de (Araújo, et al., 2006) e (Santos, 2013). Foi construído os modelos usando o mecanismo de compensação de cargas predominante.

As substituições podem ser isovalentes ou aliovalentes. Substituição isovalente é quando a carga do íon dopante é igual a carga do íon que será substituído. Logo, a substituição aliovalente é quando a carga do dopante é diferente da carga do íon que ele substituirá. Neste trabalho há somente substituições aliovalentes. Foi considerado a inserção de impurezas na rede através de dois métodos. Sendo o primeiro deles o método de Mott-Littleton (Mott, et al., 1938), também conhecido como o método de duas regiões, e o segundo método é o de abordagem de campo médio. (Gale,1996), (Gale,1997), (Gale, et. al., 2003)

A energia de solução do processo de formação do defeito está demonstrada através da equação (40) e que foi obtida levando em consideração a diferença entre as energias dos produtos pela energia dos reagentes na reação (39). No capítulo 5 encontra-se todas as reações referentes aos cálculos da energia de formação e energia de solução dos defeitos extrínsecos abordados neste trabalho.

I) *Substituição no sítio de Lítio compensado por vacância de lítio*



$$E_{sol} = E(V'_{Li}) + E(M_{Li}) + E_{rede}(Li_2O) - E_{rede}(MO) \quad (40)$$

4.5. Abordagem de campo médio

Foi discutido o efeito das concentrações 0,1%, 0,25%, 0,5% e 1% de M^{3+} ($M = \text{Eu}^{3+}$ ou Nd^{3+}) na matriz do LiTaO_3 e para cada uma das concentrações três mecanismos de compensação. O primeiro para quando metade do dopante incorporava igualmente o sítio de lítio e de tântalo. O segundo quando uma concentração maior de dopante incorporava o sítio de lítio compensado por vacância de lítio (equação I, seção 5.3.1). Para esse mecanismo foram estudadas cinco configurações de fatores de ocupação (tabelas 22 a 25) que variam entre 60% a 100% da quantidade total da concentração em questão incorporando o sítio de lítio. O terceiro quando a maior concentração de dopante incorporava o sítio de tântalo compensado por lítio intersticial (equação II, seção 5.3.1), onde foram estudadas quatro configurações de fatores de ocupação que variavam entre 10% a 40% de incorporação da concentração do dopante no sítio de lítio. Para implementação desta técnica foi necessário especificar o fator de ocupação dos íons (Li^+ , Ta^{5+} e M^{3+}) de modo que a ocupação total não excedesse 1 (100%).

4.6. Programa GULP

O programa GULP (*General Utility Lattice Program*) (Gale,1996), (Gale,1997), (Gale, et. al., 2003), desenvolvido por Julian Gale, constitui num conjunto de rotinas para cálculos baseados na minimização da energia de uma rede cristalina foi utilizado na obtenção dos parâmetros dos potenciais, nos cálculos das propriedades do *bulk* e nas propriedades dos defeitos.

É necessária uma descrição de alguns parâmetros do material, tais como: as suas posições e o grupo de simetria e as posições da unidade assimétrica que representa todas as posições dos íons na rede cristalina do material, parâmetros do modelo de polarização iônica, carga da casca, carga do caroço e constante elástica do modelo casca-caroço (*shell-model*) e os parâmetros dos potenciais.

Quanto aos dados de saída temos: as posições dos íons após a relaxação, as constantes elásticas, as constantes dielétricas, a frequência de fônons, a curva de dispersão de fônons, e a energia de Helmholtz ou energia interna ou entalpia por célula unitária do material.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico será apresentado os resultados obtidos, começando pelos parâmetros do potencial que foram ajustados para a estrutura pura do LiTaO_3 logo após, os resultados para defeitos intrínsecos e extrínsecos.

5.1. Obtenção dos parâmetros dos potenciais

5.1.1. Parâmetros dos potenciais para o tantalato de lítio

Para cada interação entre pares de íons é necessário determinar parâmetros do potencial de curto alcance, A_{ij} , ρ_{ij} e C_{ij} (equação 10), parâmetros do modelo casca caroço, Y e k (equação 12), e os parâmetros do potencial de três corpos, k_2 e θ_0 (equação 11), os quais são obtidos por ajustes empíricos no próprio programa. Estes parâmetros foram ajustados até que houvesse uma boa reprodução das propriedades estruturais e físicos do LiTaO_3 . A qualidade do modelo ou da parametrização pode ser conferida comparando os parâmetros estruturais e físicos dos experimentais com os calculados (tabela 4 e tabela 5).

O primeiro passo foi o ajuste dos parâmetros dos potenciais de curto alcance. Contudo, os potenciais para as interações Li-O e O-O foram retirados da literatura (Jackson, 2005). Para a interação Ta-O, partimos do potencial modelado por (Jackson, 2005) para a interação Nb-O para o LiNbO_3 . Em seguida, os parâmetros foram ajustados empiricamente utilizando o programa GULP seguindo o procedimento descrito na fundamentação teórica (capítulo 3). Os parâmetros do potencial de curto alcance e potencial de três corpos pode ser visto nas tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1: Parâmetros do potencial de curto alcance para o LiTaO₃.

Interação	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å⁶)
Li core O shell (Jackson, 2005)	950,0	0,2610	0,0
Ta core O shell (obtido nesse trabalho)	970,0	0,3960	0,0
O shell O shell (Jackson, 2005)	22764,0	0,1490	27,88

Tabela 2: Parâmetros do potencial de três corpos

Parâmetros potencial de três corpos	Constante de força, k₂ (eV/rad) (Lee, 2010)	Ângulo de equilíbrio, Θ_0 (deg) (Lee, 2010)
O-Ta-O	0,5776	90

Na Tabela 3 encontra-se os parâmetros utilizados para aplicação do modelo casca-carão (*shell model*). Na tabela 4 foi comparado os parâmetros de rede obtidos neste trabalho com os obtidos por Lee (Lee, 2010) e com os dados experimentais de Abrahams (Abrahams, 1967).

Tabela 3: Parâmetros Shell model

Parâmetros Shell	Carga casca Y (Lee, 2010)	Constante elástica, K (eV/Å²) (Lee, 2010)
O2	-2,9	70,0

Ao comparar os parâmetros de rede ‘a’ e ‘c’ obtidos neste trabalho com os obtidos experimentalmente por Abrahams (Abrahams, 1967) tem-se que tais parâmetros apresentam uma diferença percentual de 0,14% e -0,80%, respectivamente. Já quando comparado os parâmetros obtidos por Lee (Lee, et al., 2010) com os de Abrahams, temos a seguinte diferença percentual de 0,34 para ‘a’ e -0,008 e ‘c’. Vê-se que a diferença

percentual do parâmetro ‘a’ simulado neste trabalho é menor do que a diferença do mesmo parâmetro simulado por Lee, porém o mesmo não acontece com c, onde a diferença percentual do trabalho de Lee é menor que a diferença percentual deste trabalho. Comparando apenas estes parâmetros não se pode afirmar se o nosso modelo reproduz melhor a estrutura do LiTaO_3 do que o modelo de Lee. Contudo, estes parâmetros não são os únicos que se leva em consideração na hora de comparar a estrutura que foi simulada com a estrutura obtida experimentalmente.

Tabela 4: Comparação dos parâmetros de rede

Parâmetros		Simulação (este trabalho)	Experimental (Abrahams, 1967)	Lee, 2010
Parâmetros de rede	a (Å)	5.161	5.154	5.171
	c (Å)	13.672	13.783	13.781

Foram comparados não somente os parâmetros de rede da nossa simulação, mas também os físicos, como, por exemplo, as constantes elásticas. A tabela abaixo compara os resultados experimentais com os resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 5: Comparação entre os parâmetros físicos do LiTaO_3

		Simulação (este trabalho)	Experimental Takanaga et al, 1999
Constantes Elásticas ($\times 10^9 \text{N/m}^2$)	C11	243,64	233,1
	C12	81,94	46,4
	C13	91,15	83,5
	C14	-20,99	-10,8
	C33	304,93	275,2
	C44	102,89	95,3
	C66	80,84	93,3
Densidade ($\times 10^3 \text{ kg/m}^3$)	ρ	7,45	7,46

Na figura 6 comparamos as constantes elásticas obtidas nesse trabalho, as obtidas por Lee (Lee, 2010) e as obtidas experimentalmente por Takanaga (Takanaga et al, 1999). As constantes elásticas são importantes parâmetros de material para aplicações mecânicas. À primeira vista observa-se que os parâmetros ajustados nesse trabalho reproduzem as propriedades elásticas do LiTaO_3 dentro de limites aceitáveis, aproximadamente 20% de erro percentual, e que as constantes elásticas reproduzidas neste trabalho são mais satisfatórias do que as retratadas no trabalho de Lee (Lee, 2010).

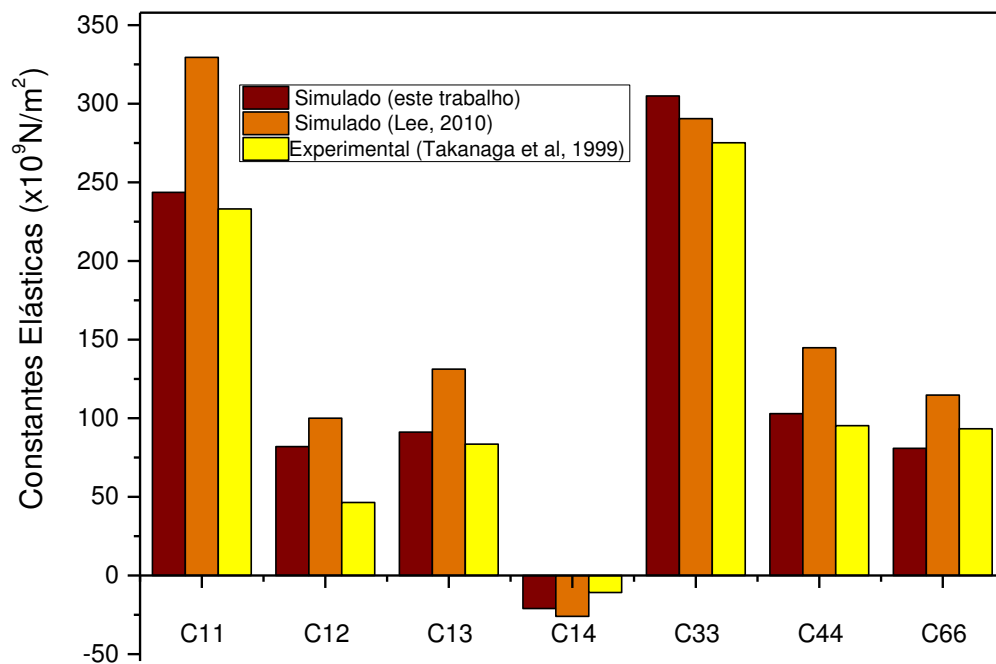


Figura 6: Comparação de constantes elásticas entre experimento e simulação

Comparando as constantes elásticas obtidas neste trabalho com as de Takanaga, et al. (Takanaga et al, 1999), a diferença percentual para C_{11} e C_{33} é de 4,33% e 10,80%, respectivamente. Enquanto no trabalho apresentado por Lee a diferença percentual, em relação ao trabalho experimental, é de 22,3% para C_{11} e 17,75% para C_{33} . As constantes elásticas, C_{44} e C_{66} , que reproduzem propriedades mecânicas de cisalhamento puro, no estudo de Lee apresentam uma diferença percentual de 34,64% para C_{44} e de 8,70% para C_{66} , já os nossos cálculos apresentam um erro de 7,97% para C_{44} e 13,34 para C_{66} . Com exceção da constante C_{66} , todas as outras constantes elásticas foram melhor reproduzidas

neste trabalho, como podemos observar na figura 6. As constantes elásticas, C_{12} , C_{13} e C_{14} são relativamente menos importantes para a aplicação mecânica. Com isso pode-se afirmar que os parâmetros ajustados neste trabalho reproduzem a rede do LiTaO_3 melhor que os parâmetros ajustados por Lee (Lee, 2010).

5.2. Defeitos

Após reproduzir a estrutura perfeita do tantalato de lítio, devido ao ajuste de potencial que fizemos, obtivemos as energias de formação de solução dos defeitos. Os defeitos

5.2.1. Defeitos Intrínsecos

Prever um tipo de defeito dominante em um material significa calcular energias de solução associadas a cada possibilidade de defeito, e a menor energia será a de maior probabilidade no cristal (Amaral, 2013). No entanto, para determinar as energias de solução é necessário primeiro calcular a energia de formação dos defeitos (vacância, interstício e antisítio) que são calculadas pelo método de Mott-Littleton (Mott & Littleton, 1938) e da energia da rede dos óxidos de partida, Li_2O e Ta_2O_5 , e do LiTaO_3 .

Para isso, primeiramente escolhemos uma região de forma que o número de íons seja uma quantidade suficiente para simular corretamente o defeito e que o tempo computacional não seja muito grande. A escolha do tamanho dessa região é feita de maneira bem simples. Um defeito eletricamente neutro é gerado no material e as regiões I e IIa são variadas até que se obtenha uma energia que não varie muito para a criação do defeito.

Para cálculo da energia do defeito é necessário que se defina os raios das regiões I e II, de acordo com o método de Mott-Littleton. Neste caso utilizou-se um tamanho 12\AA para a primeira região e de 16\AA para a segunda região. Essas regiões foram escolhidas de modo que a interferência da primeira região fosse a menor possível na segunda região.

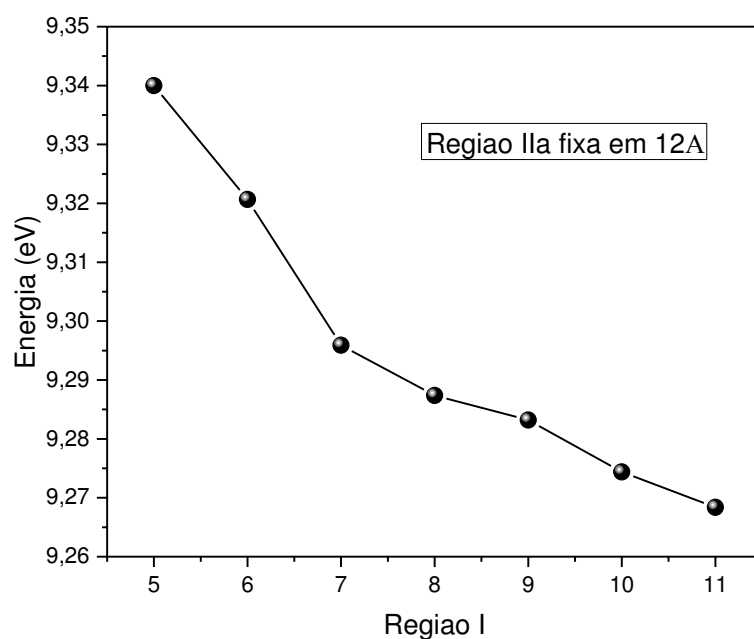


Figura 7: Energia (eV) vs região I

A Figura 7 apresenta a variação da energia de formação de uma vacância de lítio no LiTaO_3 . Nesta figura a região IIa foi fixada em 12\AA . É de fácil visualização que não há uma variação significativa na energia da região, sendo essa variação por volta de $0,1\text{eV}$. O próximo passo foi fixar em 12\AA a região I e variar a região IIa e verificar a variação da energia que está representado na Figura 8. Nesta figura a energia apresenta uma convergência entre as regiões 14 e 22\AA .

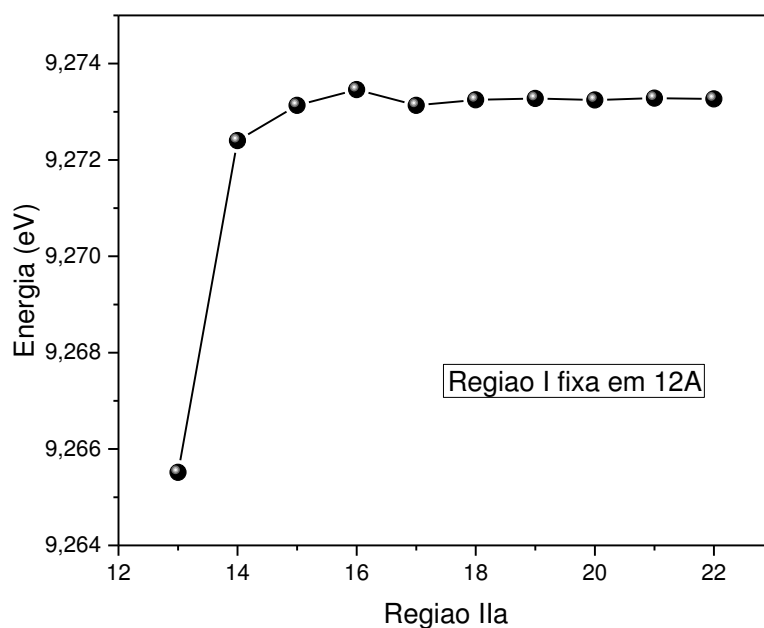


Figura 8: Energia (eV) vs região IIa

As energias de formação dos defeitos básicos mostrados na tabela 6 são importantes para o cálculo dos defeitos intrínsecos.

Tabela 6: Energia de formação dos defeitos.

Defeito	Energia de formação (eV)
V'_{Li}	9,27
Li_i^\bullet	-7,37
V_{Ta}''''	119,81
$Ta_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	-108,51
$V_o^{\bullet\bullet}$	18,96
O_i''	-12,01
Li_{Ta}''''	109,43
$Ta_{Li}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	-101,12

A energia de formação, gasto energético necessário para formação dos defeitos básicos (vacância e interstício), não é capaz de nos dizer qual o defeito mais provável. Estes defeitos (tabela 6) se combinam para formar os defeitos intrínsecos, defeitos

Frenkel, Schottky, Pseudo Schottky, Anti Schottky e antisítio. A forma de calcular a energia envolvida neste processo é supor um conjunto de reações de estado sólido e a partir destas reações, calcular o balanço energético envolvido no processo. (Araujo R. M., 2010).

Para calcular as energias de solução são necessárias também as energias de rede dos óxidos envolvidos nas reações. Na tabela 7 encontram-se as energias da rede do LiTaO₃ e de seus óxidos de partida, Li₂O e Ta₂O₅.

Tabela 7: Energia da rede para o tantalato de lítio e dos óxidos de tântalo e lítio

Energia da rede (eV)	
LiTaO₃	-174,84
Li₂O	-33,15
Ta₂O₅	-312,07

A tabela 8 mostra os mecanismos que descrevem os tipos de defeitos intrínsecos simulados neste trabalho.

Tabela 8: Mecanismo de reação dos defeitos intrínsecos

Frenkel Li $Li_{Li} \rightarrow V'_{Li} + Li_i^\bullet$	Frenkel Ta $Ta_{Ta} \rightarrow V''''_{Ta} + Ta_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	Frenkel O $O_o \rightarrow V_o^{\bullet\bullet} + O_i''$
Schottky de LiTaO ₃ $Li_{Li} + Ta_{Ta} + 3O_o \rightarrow V'_{Li} + V''''_{Ta} + 3V_o^{\bullet\bullet} + LiTaO_3$		
Anti-Schottky de LiTaO ₃ $LiTaO_3 \rightarrow Li_i^\bullet + Ta_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3O_i''$		
Pseudo Schottky de Li ₂ O $2Li_{Li} + 2O_o \rightarrow 2V'_{Li} + V_o^{\bullet\bullet} + Li_2O$	Pseudo Schottky de Ta ₂ O ₅ $2Ta_{Ta} + 5O_o \rightarrow 2V''''_{Ta} + 5V_o^{\bullet\bullet} + Ta_2O_5$	
Antisítio $Li_{Li} + Ta_{Ta} \rightarrow Li''''_{Ta} + Ta_{Li}^{\bullet\bullet\bullet}$		

Temos na tabela 9 as energias de solução dos mecanismos propostos na tabela 8. Os valores apresentados na Tabela 9 foram normalizados pelo número de defeitos básicos. Por exemplo, o defeito Frenkel de lítio possui um par de defeitos (vacância e interstício

de lítio), logo a energia de solução é dividida por dois. De maneira análoga, foi feito para os outros mecanismos de defeito intrínsecos.

Tabela 9: Energia de solução dos defeitos intrínsecos

Defeito	Energia de solução (eV)
Frenkel Li	0,95
Frenkel Ta	5,65
Frenkel O	3,47
Anti-Schottky	4,59
Pseudo Schottky Li ₂ O	1,45
Pseudo Schottky Ta ₂ O ₅	3,19
Schottky	2,22
Antisítio	4,16

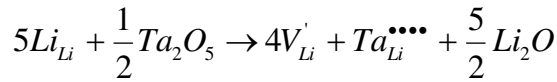
Com base nos dados da tabela 9, observa-se que os defeitos constituídos por vacâncias de lítio (Frenkel de lítio e Pseudo Schottky de Li₂O) são os mais prováveis (destacados em vermelho). Era esperado que isso ocorresse, pois, evidências experimentais, (Fang, et al., 2005) (Bracco, et al., 1995) (Loyo-Menoyo, et al., 2005), mostram que a deficiência de lítio é muito comum neste material. Desta forma o cálculo dos defeitos intrínsecos como o Frenkel, Schottky, Pseudo Schottky e Anti-Schottky apesar de dar indícios de que há uma deficiência de lítio no material, não pode explicar essa deficiência sendo necessário a construção de outros modelos de defeitos que envolvam deficiência de lítio.

Alguns trabalhos experimentais (Lee, et al., 2011), (Wu, et al., 2012) e (Gryk, et al., 2005) tem mostrado que o LiTaO₃ tem uma grande tendência de apresentar deficiência de lítio. Lee e colaboradores (Lee, et al., 2011) relatam que essa não-estequiometria resulta em mudanças significativas nas propriedades (ópticas, elétricas, elásticas) do LiTaO₃. Wu, et al. (Wu, et al., 2012) e Gryk, et al. (Gryk, et al., 2005) disseram da dificuldade de se produzir o LiTaO₃ estequiométrico devido a presença de vacâncias de lítio no material.

5.2.1.1. Modelos para a Deficiência de Lítio

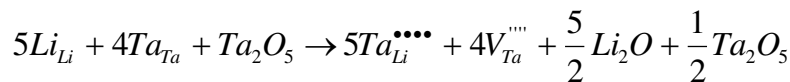
Modelos de defeitos complexos são considerados, a fim de explicar a condição de deficiência de lítio observado experimentalmente para LiTaO_3 . Wu e colaboradores (Wu et al, 2012) e Nakamura e colaboradores (Nakamura et al, 2010) produziram LiTaO_3 estequiométrico e não estequiométrico e relataram que a partir da química dos defeitos, o cristal de LiTaO_3 não estequiométrico contém $Ta_{Li}^{\bullet\bullet\bullet}$ (antisítio de tântalo). Se houver um íon de Ta^{5+} no sítio de Li^+ , existem quatro vacâncias nos locais de íons de Li^+ para compensar o material eletricamente. Logo, modelos são propostos para o LiTaO_3 que expliquem sua condição de difícil produção estequiométrica. Três modelos diferentes são considerados; i- Antisítio de Ta^{5+} compensada por vacâncias Li^+ , ii- antisítio de Ta^{5+} compensada por vacâncias de Ta^{5+} , e iii- interstício de Ta^{5+} compensada por vacâncias Li^+ . Tabela 10 mostra a comparação de energia entre diferentes modelos de defeitos. Nosso cálculo prevê que antisítio de tântalo compensado por vacâncias de lítio e interstício de lítio compensado por vacâncias de lítio tem a mesma chance de ocorrer.

(i) Antisítio de tântalo compensado por vacâncias de lítio



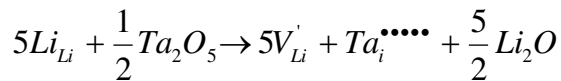
$$E_{sol} = 4E(V_{Li}') + E(Ta_{Li}^{\bullet\bullet\bullet}) + \frac{5}{2}E_{rede}(Li_2O) - \frac{1}{2}E_{rede}(Ta_2O_5)$$

(ii) Antisítio de tântalo compensado por vacância de tântalo



$$E_{sol} = 5E(Ta_{Li}^{\bullet\bullet\bullet}) + 4E(V_{Ta}''') + \frac{5}{2}E_{rede}(Li_2O) + \frac{1}{2}E_{rede}(Ta_2O_5) - E_{rede}(Ta_2O_5)$$

(iii) Tântalo numa posição intersticial compensada por vacâncias de lítio



$$E_{sol} = 5E(V_{Li}') + E(Ta_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}) + \frac{5}{2}E_{rede}(Li_2O) - \frac{1}{2}E_{rede}(Ta_2O_5)$$

Tabela 10: Energias de possíveis reações que levam à deficiência de Li₂O

Mecanismos de compensação	Energia de solução (eV)
$4V_{Li}^{\cdot} + Ta_{Li}^{\bullet\bullet\bullet}$	1,94
$5Ta_{Li}^{\bullet\bullet\bullet} + 4V_{Ta}^{\bullet\bullet\bullet}$	5,26
$5V_{Li}^{\cdot} + Ta_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	1,93

De acordo com a Tabela 10 vemos que os mecanismos mais prováveis são os de antisítio de tântalo compensado por vacâncias de lítio e de tântalo numa posição intersticial compensada por vacâncias de lítio. Não há evidências experimentais que relatam a presença de vacâncias de lítio compensadas por interstícios de tântalo no LiTaO₃ devido a deficiência de lítio, contudo, já era esperado que o mecanismo de antisítio de tântalo compensado por vacâncias de lítio fosse o de menor energia concordando com o trabalho de (Wu et al, 2012).

5.2.2. Defeito Extrínsecos

Uma série de íons dopantes divalentes e trivalentes no LiTaO₃ tem sido estudado ao longo das últimas décadas (Burlot, et al., 1996) (Gryk, et al., 2005) (Shi, et al., 2014). Na maioria dos casos existe a possibilidade de que o íon dopante possa substituir o sítio de Li⁺ ou o sítio de Ta⁵⁺ e mais de uma possibilidade de compensação de carga em todas as situações. Consideramos diversas possibilidades de incorporação de diferentes íons dopantes divalentes e trivalentes e para cada configuração foram calculadas as energias de solução dos defeitos.

5.2.2.1. Dopantes divalentes

Para obter as energias dos defeitos extrínsecos, primeiro obtivemos a energia da rede. Em seguida, obtivemos as energias dos defeitos para depois calcular a energia de solução e saber quais mecanismos de compensação de cargas e quais as impurezas são energeticamente mais prováveis de serem inseridas na matriz do LiTaO₃.

Além dos parâmetros dos potenciais que ajustamos para a rede do LiTaO_3 , foi necessário, para o cálculo da energia de formação do defeito, obter os parâmetros de potencial que descrevam os óxidos dos dopantes que foram utilizados. Não foi necessário ajustar tais parâmetros, pois foram utilizados os parâmetros de potencial dos trabalhos de (Araújo et al, 2007) e (Santos, 2013). Para o cálculo da energia de solução também é necessário saber as energias da rede dos óxidos dos dopantes. Todas as energias da rede, com exceção da energia da rede do zinco (Santos, 2013), retiramos do trabalho de (Araújo et al, 2007). A energia da rede e os parâmetros dos potenciais de cada dopante estão descritos na Tabela 11.

Tabela 11: Potenciais e energia da rede para MO

Interação	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å⁶)	Energia da rede (eV)
Co-O (Araujo, et al, 2007)	784,42	0,3301	0,0	-40,0
Mg-O (Araujo, et al, 2007)	1310,98	0,2997	0,0	-41,04
Zn-O (Santos, 2013)	515,70	0,3581	0,0	-39,29
Mn-O (Araujo, et al, 2007)	722,76	0,3461	0,0	-38,23
Ni-O (Araújo, 2007)	2694,98	0,2670	2,198	-42,16

Na tabela 12 temos a energia de formação dos dopantes, ou seja, o gasto energético necessário para a substituição do dopante no sítio de lítio e tântalo. Primeiro, consideramos a incorporação de íons divalentes no sítio de lítio. Ao incorporar um dopante divalente no sítio de lítio é gerado um excesso de carga positivo (1+), logo, se faz necessário criar um defeito que neutralize o cristal, ou seja, um defeito com carga negativa. De maneira análoga, fizemos para o tântalo, ao incorporar um dopante no sítio de tântalo é gerado um excesso de carga negativo (3-), com isso, precisamos de um defeito positivo para compensar o excesso de carga gerado pelo dopante.

Tabela 12: Energia de formação dos defeitos extrínsecos

Dopante	Energia de Formação (eV)	
	M_{Li}^{\bullet}	M_{Ta}'''
Mg ²⁺	-15,30	92,81
Zn ²⁺	-13,50	94,51
Co ²⁺	-14,26	93,80
Mn ²⁺	-12,57	95,34
Ni ²⁺	-16,41	91,79

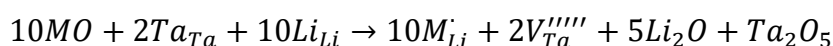
A seguir apresentaremos as reações e balanços energéticos usados nos cálculos das energias de solução para os íons divalentes, consideramos 10 diferentes possibilidades:

I) Substituição no sítio de Lítio compensado por vacância de lítio



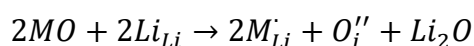
$$E_{\text{defeito}} = E(V_{Li}') + E(M_{Li}) + E_{\text{rede}}(Li_2O) - E_{\text{rede}}(MO)$$

II) Substituição no sítio de lítio compensado por vacância de tântalo



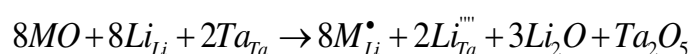
$$E_{\text{defeito}} = 10E(M_{Li}) + 2E(V_{Ta}''') + 5E_{\text{rede}}(Li_2O) + E_{\text{rede}}(Ta_2O_5) - 10E_{\text{rede}}(MO)$$

III) Substituição no sítio de Lítio compensado por interstício de O



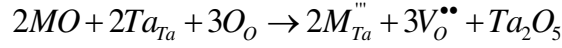
$$E_{\text{defeito}} = 2E(M_{Li}) + E(O_i'') + E_{\text{rede}}(Li_2O) - 2E_{\text{rede}}(MO)$$

IV) Substituição no sítio de Lítio compensado por antisítio de lítio



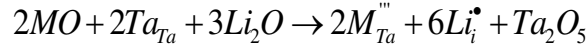
$$E_{\text{defeito}} = 8E(M_{Li}) + 2E(Li_{Ta}''') + 3E_{\text{rede}}(Li_2O) + E_{\text{rede}}(Ta_2O_5) - 8E_{\text{rede}}(MO)$$

V) Substituição no sítio de Tântalo compensado por vacância de O



$$E_{\text{defeito}} = 2E(M_{Ta}''''') + 3E(V_O'') + E_{\text{rede}}(Ta_2O_5) - 2E_{\text{rede}}(MO)$$

VI) *Substituição no sítio de Tântalo compensado por interstício de Lítio*



$$E_{\text{defeito}} = 2E(M_{Ta}''''') + 6E(Li_i^\bullet) + E_{\text{rede}}(Ta_2O_5) - 2E_{\text{rede}}(MO) - 3E_{\text{rede}}(Li_2O)$$

VII) *Substituição no sítio de Tântalo compensado por interstício de Tântalo*



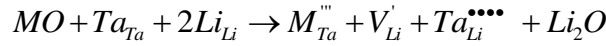
$$E_{\text{defeito}} = 5E(M_{Ta}''''') + 3E(Ta_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}) + E_{\text{rede}}(Ta_2O_5) - 5E_{\text{rede}}(MO)$$

VIII) *Substituição no sítio de Tântalo compensado por antisítio de Tântalo*



$$E_{\text{defeito}} = 8E(M_{Ta}''''') + 6E(Ta_{Li}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}) + 3E_{\text{rede}}(Li_2O) + E_{\text{rede}}(Ta_2O_5) - 8E_{\text{rede}}(MO)$$

IX) *Substituição no sítio de Tântalo compensado por vacância de Lítio e antisítio de Tântalo*



$$E_{\text{defeito}} = E(M_{Ta}''''') + E(V_{Li}') + E(Ta_{Li}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}) + E_{\text{rede}}(Li_2O) - E_{\text{rede}}(MO)$$

X) *Autocompensação*



$$E_{\text{defeito}} = E(M_{Ta}''''') + 3E(M_{Li}^\bullet) + E_{\text{rede}}(Li_2O) + E_{\text{rede}}(LiTaO_3) - 4E_{\text{rede}}(MO)$$

Para o cálculo da energia de solução dos mecanismos das reações I a X acima, o primeiro termo representa a energia de formação do defeito que é calculada como discutido no capítulo 4. Estas são as energias de formação do defeito que representam a diferença entre a energia do cristal perfeito e a energia do cristal contendo M^{2+} ocupando a posição de Li^+ ou Ta^{5+} . Os outros termos representam as energias dos defeitos relacionados aos mecanismos de compensação de carga e as energias de uma molécula de Li_2O , Ta_2O_5 ou $LiTaO_3$ dependendo do defeito em questão. As energias de formação

dos defeitos para os dopantes divalentes nos sítios de lítio e tântalo são mostrados nas tabelas 13 e 14.

Tabela 13: Energia de formação gerada por dopantes divalentes M^{2+}

Dopante	Raio iônico (Å)	$M_{Li}^{\bullet} + V_{Li}^{'}$	$10M_{Li}^{\bullet} + 2V_{Ta}^{''''}$	$2M_{Li}^{\bullet} + O_i^{''}$	$8M_{Li}^{\bullet} + 2Li_{Ta}^{''''}$	$2M_{Ta}^{''''} + 3V_o^{''}$
Ni ²⁺	0,69	0,94	1,61	2,11	1,22	2,31
Mg ²⁺	0,72	0,93	1,60	2,10	1,21	2,28
Zn ²⁺	0,74	0,95	1,64	2,14	1,25	2,26
Co ²⁺	0,75	0,94	1,62	2,12	1,24	2,27
Mn ²⁺	0,83	0,89	1,54	2,06	1,15	2,17

Tabela 14: Energia de formação gerada por dopantes divalentes M^{2+}

Dopante	Raio iônico (Å)	$2M_{Ta}^{''''} + 6Li_i^{\bullet}$	$5M_{Ta}^{''''} + 3Ta_i^{''''''}$	$8M_{Ta}^{''''} + 6Ta_{Li}^{''''''}$	$M_{Ta}^{''''} + V_{Li}^{' } + Ta_{Li}^{''''''}$	$M_{Ta}^{''''} + 3M_{Li}^{\bullet}$
Ni ²⁺	0,69	1,24	3,87	3,73	2,98	0,80
Mg ²⁺	0,72	1,22	3,82	3,67	2,95	0,77
Zn ²⁺	0,74	1,21	3,79	3,65	2,93	0,79
Co ²⁺	0,75	1,22	3,80	3,66	2,94	0,79
Mn ²⁺	0,83	1,15	3,64	3,51	2,86	0,64

Vale lembrar que a energia de solução calculada pelas equações I a X foram normalizadas pela quantidade de defeitos em cada mecanismo como foi feito para os defeitos intrínsecos.

A figura 9, obtido com os dados das tabelas 13 e 14, mostra a energia de solução para cada mecanismo de compensação descrito acima em relação ao raio iônico de cada dopante divalente utilizado nesse estudo. O raio iônico foi obtido de Shannon ([Shannon,1976](#)) para os íons terras raras com número de coordenação seis.

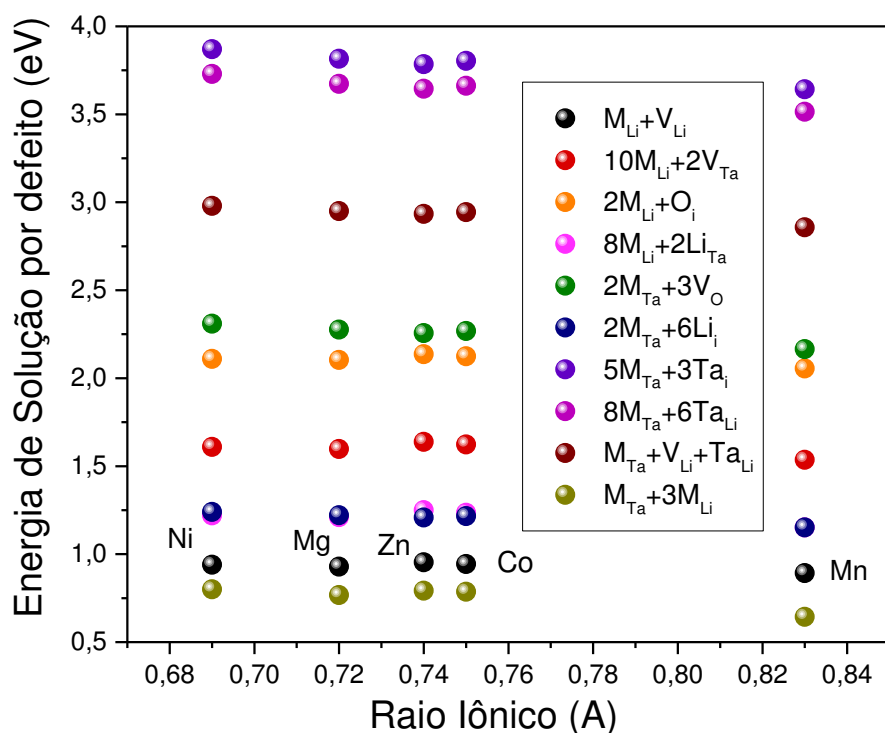


Figura 9: Energia de solução em função do raio iônico para dopantes divalentes

De acordo com as tabelas 13 e 14 e a Figura 9, observa-se que o mecanismo envolvendo incorporação do dopante no sítio de tântalo compensado por interstício de tântalo é menos provável (em lilás) já que a energia de solução dele é a mais alta de todas para todos os dopantes divalentes considerados. Outra observação é que todas as energias de solução são positivas, o que indicaria dificuldade na incorporação do dopante na rede do LiTaO_3 . O mecanismo de menor energia de solução é o de autocompensação (em vermelho), que corresponde ao mecanismo XI, quando o íon dopante incorpora o sítio de tântalo e o sítio de lítio simultaneamente, o que pode ser devido ao fato de que quando o dopante incorpora o sítio de lítio e tântalo não é necessário que gere um defeito (vacância, interstício, antisítio) para que haja compensação de cargas. Além disso, o íon com maior custo energético é o Ni^{2+} com energia de solução de 0,80 eV e o íon com menor custo energético é o Mn^{2+} com energia de solução de 0,64 eV. O mecanismo I envolvendo a substituição no sítio de lítio compensado por vacância de lítio é o segundo mecanismo mais provável para todos os íons divalentes estudados.

Com o intuito de aumentar a resistência a danos ópticos e, consequentemente, melhorar sua aplicação em lasers de alta potência, Hu e colaboradores (Hu, et al., 2011)

e Zheng e colaboradores, (Zheng, et al, 2010) doparam o LiTaO_3 com Mg^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Ambos os trabalhos relatam que os dopantes, Mg^{2+} e Zn^{2+} , incorporam tanto o sítio de lítio quanto o sítio de tântalo. Essa configuração leva a uma diminuição na quantidade de defeitos na matriz o que leva à um aumento no limiar de dano óptico e um aumento na intensidade de transmitância. O que torna o material ideal para aplicações de laser de alta potência. Deste modo, os resultados obtidos neste trabalho mostram estar de acordo com os obtidos por Hu e colaboradores (Hu et al., 2011) e Zheng e colaboradores (Zheng, et al., 2010) onde o mecanismo de menor energia de solução foi o mecanismo em o Mg^{2+} e o Zn^{2+} incorporam os sítios de lítio e tântalo, com energia de solução de 0,77eV para a dopagem com o Mg^{2+} e 0,79eV para a incorporação com o Zn^{2+} .

A dopagem do LiTaO_3 com Mn^{2+} tem chamado a atenção de diversos pesquisadores, (Zhang et al., 2009), (Castrejón et al., 1998) e (Assani, et al., 2009), pois além de melhorar as propriedades fotorrefrativas do LiTaO_3 os íons de Mn^{2+} apresentam melhores propriedades de armazenamento do que os outros cristais como Fe^{2+} e Ce^{2+} (Zhang et al., 2009). Uma vez que a estrutura e os defeitos influenciam significativamente as propriedades fotorrefrativas, faz-se necessário compreender a substituição do Mn^{2+} nos sítios do LiTaO_3 . Contudo, existe uma contradição sobre a substituição do Mn^{2+} nos sítios do LiTaO_3 . Espectros de EPR foram medidos por Danner e colaboradores (Danner, et al., 1968) décadas atrás. Considerando os raios iônicos ($\text{Mn}=0,83\text{\AA}$ e $\text{Li}=0,76\text{\AA}$) e a carga do Mn^{2+} e Li^+ , eles sugeriram que Mn^{2+} substitui os sítios do Li^+ em LiTaO_3 , entretanto, não informa qual o defeito será gerado para compensar eletronicamente essa substituição. Já trabalhos mais recentes, como os publicados por Zhang e colaboradores (Zhang et al., 2009), no caso dos cristais Mn:LiTaO_3 , os íons Mn^{2+} ocupam os sítios Li^+ normais na rede cristalina e combinam com o defeito de vacância de lítio. No entanto, Castrejón e colaboradores (Castrejón et al., 1998) e Assani e colaboradores (Assani, et al., 2009) a partir de simulações de espectros EPR, identificaram que o Mn^{2+} consiste em substituir 3Li^+ e Ta^{5+} por 4Mn^{2+} , seguindo a compensação de carga: $3\text{Li}^+ + \text{Ta}^{5+} = 4\text{Mn}^{2+}$. De acordo com as energias de solução obtidas nesse trabalho podemos observar nas tabelas 13 e 14 que a energia de solução para o mecanismo X, autocompensação, para o Mn^{2+} é de 0,64eV e para o mecanismo I, substituição no sítio de lítio compensado por vacância de lítio é de 0,89eV. A diferença da energia de solução de um mecanismo para o outro é de 0,25eV, o que não é uma diferença muito significativa. Com isso, pode-se considerar a possibilidade de que ambos os mecanismos sejam prováveis ao LiTaO_3 quando dopado com Mn^{2+} .

Maaideer e colaboradores (Maaideer et al., 2011) estudaram a mudança de fase (ferroelétrica-paraelétrica) em função da quantidade de Ni^{2+} no LiTaO_3 . Quando a concentração de Ni^{2+} é menor que 3% os íons de níquel substituem, preferencialmente, o sítio de Li^+ mas quando a concentração de Ni^{2+} é mais que 3% há uma diminuição na quantidade de defeitos intrínsecos, pois o Ni^{2+} substitui alguns desses sítios, e o dopante passa a incorporar os sítio de Li^+ e Ta^{5+} simultaneamente. Com a redução dos sítios de Ta^{5+} , há uma diminuição na temperatura de Curie. Em resumo, quando os íons de Ni^{2+} são inseridos na rede, é provável que eles estejam preferencialmente localizados nos locais de lítio e substituam os átomos de tântalo. Além disso, o refinamento da estrutura DRX realizado por Paul, et al. (Paul et al., 1997) para o sistema binário equivalente mostraram que, de acordo com a taxa de substituição, os íons de Ni^{2+} ocupam locais Li^+ e Ta^{5+} seguindo o mesmo mecanismo: $3\text{Li}^+ + \text{Ta}^{5+} = 4\text{Ni}^{2+}$. Os resultados experimentais de Maaideer, et al. (Maaideer et al., 2011) e Paul, et al. (Paul et al., 1997), mostram que quando o Ni^{2+} é incorporado na rede do LiTaO_3 ele incorpora os sítios de lítio e tântalo, o que concorda com os dados apresentados neste trabalho, onde a menor energia de solução para a incorporação do Ni^{2+} no LiTaO_3 é para o mecanismo X, quando o dopante incorpora o sítio de lítio e tântalo com energia de solução de 0,80eV.

Além de estudar a incorporação do Mn^{2+} no LiTaO_3 , Assani e colaboradores (Assani, et al., 2009) também investigaram a incorporação do Co^{2+} na matriz. Quando as amostras de LiTaO_3 são dopadas com cátions bivalentes tais como Co^{2+} e Mn^{2+} , é apontado que estes dopantes ocupam principalmente o sítio Li^+ na região de excesso de óxido de lítio. O sítio de Ta^{5+} torna-se progressivamente implicado no processo de substituição quando a concentração de dopante aumenta na região com deficiência em Li^+ correspondente a composições não-estequiométricas, podemos reter o mecanismo de substituição: $3\text{Li}^+ + \text{Ta}^{5+} = 4\text{Mn}^{2+}$ ou 4Co^{2+} . Além disso, o refinamento da estrutura DRX realizado por (Paul et al., 1997) para o sistema binário equivalente mostraram que, de acordo com a taxa de substituição, os íons Co^{2+} e Ni^{2+} ocupam locais Li^+ e Ta^{5+} obedecendo o mesmo mecanismo proposto por Assani et al. (Assani, et al., 2009). Há, também, trabalhos que dizem que o Co^{2+} incorpora o sítio de lítio compensado por vacância de lítio. (Yang et al., 2008) com base na carga do Co^{2+} que está mais próximo da do Li^+ do que do Ta^{5+} , assumem que Co^{2+} substitui Li^+ em cristais de LiNbO_3 e LiTaO_3 . Mediante a esses trabalhos apresentados sobre o estudo de dopagem utilizando o Co^{2+} , vê-se que o mecanismo de autocompensação e a substituição no sítio de lítio compensado por vacância de lítio tem as menores energias de solução, suas energias de solução são

relativamente próximas, 0,79eV para o mecanismo X e 0,94eV para o mecanismo I, não podendo desconsiderar a possibilidade de nossos dopantes divalentes se comportarem de uma maneira ou de outra.

Estudos como os apresentados para Mg^{2+} (Hu, et al., 2011), Zn^{2+} (Zheng et al., 2010), Ni^{2+} (Maaideer et al., 2011), comprovaram experimentalmente que os dopantes divalentes estudados nesta seção incorporam ambos os sítios simultaneamente, garantindo, assim, a boa reprodução do nosso modelo até aqui.

5.2.2.2. Dopantes trivalentes

Nesta seção encontra-se os resultados obtidos sobre a incorporação de íons metais de transição e terras raras (M^{3+}) no $LiTaO_3$, onde considerou-se a incorporação dos dopantes nos sítios de lítio e tântalo. De maneira análoga ao caso anterior, para calcular as energias de solução precisamos dos parâmetros do potencial, da energia da rede dos óxidos dos dopantes e da energia de formação dos defeitos. Nas tabelas 15 e 16 estão as energias da rede dos óxidos dopantes dos íons terras raras e metais de transição, respectivamente, e na tabela 17 encontra-se a energia de formação dos defeitos nos sítios de lítio e tântalo.

Tabela 15: Potenciais e energia da rede para M_2O_3 (terras raras)

Interação	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å⁶)	Energia da rede (eV)
Yb-O (Araujo, et al, 2007)	1.638,25	0,3386	16,57	-137,16
Tm-O (Araujo, et al, 2007)	1635,25	0,3399	20,34	-136,91
Ho-O (Araujo, et al, 2007)	1744,25	0,3399	20,34	-135,23
Tb-O (Araujo, et al, 2007)	1.664,28	0,3457	20,34	-133,53
Eu-O (Araujo, et al, 2007)	1.924,71	0,3403	20,59	-132,59
Nd-O (Araujo, et al, 2007)	1.989,95	0,3430	22,34	-128,89
Pr-O (Araujo, et al, 2007)	2.091,95	0,3399	20,34	-130,04
Er-O (Araujo, et al, 2007)	1.710,41	0,3387	17,55	-135,77
Ce-O (Araujo, et al, 2007)	2812,18	0,3331	27,55	-127,56

Tabela 16: Potenciais e energia da rede para M_2O_3 (metais de transição)

Interação	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)	Energia da rede (eV)
Fe-O (Araujo, et al, 2007)	1453,98	0,3157	3,58	-150,52
Cr-O (Araujo, et al, 2007)	1243,38	0,3224	3,67	-151,41
Sc-O (Santos, 2013)	1574,95	0,3231	4,67	-144,70

Tabela 17: Energia de formação dos defeitos extrínsecos

Dopante	Energia de Formação (eV)	Energia de Formação (eV)
	$M_{Li}^{\bullet\bullet}$	M_{Ta}''
Fe ³⁺	-45,49	65,95
Cr ³⁺	-45,98	65,68
Sc ³⁺	-41,57	68,85
Yb ³⁺	-32,84	72,82
Tm ³⁺	-36,12	72,94
Ho ³⁺	-34,88	73,85
Tb ³⁺	-31,24	74,34
Eu ³⁺	-30,16	75,43
Er ³⁺	-35,5	73,39
Nd ³⁺	-28,05	77,38
Pr ³⁺	-27,35	78,04
Ce ³⁺	-29,95	78,16

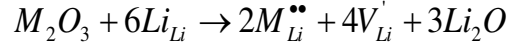
Seguindo um raciocínio similar ao da seção anterior para os íons dopantes divalentes, novos mecanismos de incorporação para metais trivalentes foram considerados que são representados pelas reações de estado solido descritas abaixo:

I) Substituição no sítio de Lítio compensado por vacância de Tântalo



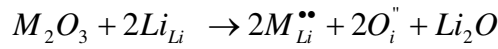
$$E_{\text{defeito}} = 10E(M_{Li}^{\bullet\bullet}) + 4E(V_{Ta}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}) + 5E_{\text{rede}}(Li_2O) + 2E_{\text{rede}}(Ta_2O_5) - 5E_{\text{rede}}(M_2O_3)$$

II) Substituição no sítio de Lítio compensado por vacância de Lítio



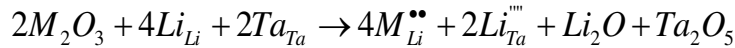
$$E_{\text{defeito}} = 2E(M_{Li}^{\bullet\bullet}) + 4E(V_{Li}^{\bullet}) + 3E_{\text{rede}}Li_2O + E_{\text{rede}}(M_2O_3)$$

III) Substituição no sítio de Lítio compensado por interstício de O



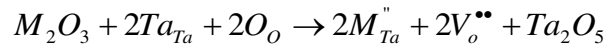
$$E_{\text{defeito}} = 2E(M_{Li}^{\bullet\bullet}) + 2E(O_i^{\bullet}) + E_{\text{rede}}(Li_2O) - E_{\text{rede}}(M_2O_3)$$

IV) Substituição no sítio de Lítio compensado por antisítio de Tântalo



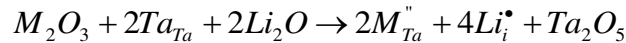
$$E_{\text{sol}} = 4E(M_{Li}^{\bullet\bullet}) + 2E(Li_{Ta}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}) + E_{\text{rede}}(Li_2O) + E_{\text{rede}}(Ta_2O_5) - 2E_{\text{rede}}(M_2O_3)$$

V) Substituição no sítio de Tântalo compensado por vacância de O



$$E_{\text{sol}} = 2E(M_{Ta}^{\bullet\bullet}) + 2E(V_O^{\bullet\bullet}) + E_{\text{rede}}(Ta_2O_5) - E_{\text{rede}}(M_2O_3)$$

VI) Substituição no sítio de Tântalo compensado por interstício de Lítio



$$E_{\text{defeito}} = 2E(M_{Ta}^{\bullet\bullet}) + 4E(Li_i^{\bullet}) + E_{\text{rede}}(Ta_2O_5) - E_{\text{rede}}(M_2O_3)$$

VII) Substituição no sítio de Tântalo compensado por antisítio de Lítio



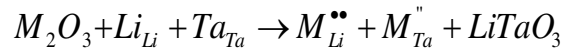
$$E_{\text{defeito}} = 4E(M_{Ta}^{\bullet\bullet}) + 2E(Ta_{Li}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}) + E_{\text{rede}}(Li_2O) + E_{\text{rede}}(Ta_2O_5) - 2E_{\text{rede}}(M_2O_3)$$

VIII) Substituição no sítio de Tântalo compensado por interstício de Tântalo



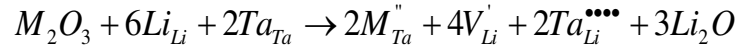
$$E_{\text{defeito}} = 10E(M_{Ta}^{\bullet\bullet}) + 4E(Ta_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}) + 3E_{\text{rede}}(Ta_2O_5) - 5E_{\text{rede}}(M_2O_3)$$

IX) Autocompensação



$$E_{\text{defeito}} = E(M_{Li}^{\bullet\bullet}) + E(M_{Ta}'') + E_{\text{rede}}(LiTaO_3) - E_{\text{rede}}(M_2O_3)$$

X) Substituição no sítio de tântalo compensado por vacância de lítio e antisítio de tântalo



$$E_{\text{defeito}} = 2E(M_{Ta}'') + 4E(V_{Li}') + 2E(Ta_{Li}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}) + 3E_{\text{rede}}(Li_2O) - E_{\text{rede}}(M_2O_3)$$

O cálculo da energia de solução é feito subtraindo a energia do produto da energia dos reagentes. A diferença entre a energia do cristal perfeito e a energia do cristal contendo o dopante (M^{3+}) ocupando o sítio de lítio e tântalo representa a energia de formação. Os demais termos representam a energia dos óxidos de partida, Li_2O e Ta_2O_5 , e a energia de formação dos outros defeitos necessários para que haja compensação de cargas.

Tabela 18: Energia de solução gerada por dopantes trivalentes M^{3+}

Dopante	Raio iônico (Å)	$10M_{Li}^{\bullet\bullet} + V_{Ta}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	$2M_{Li}^{\bullet\bullet} + 4V_{Li}^{\bullet}$	$2M_{Li}^{\bullet\bullet} + 2O_i^{\bullet\bullet}$	$4M_{Li}^{\bullet\bullet} + 2Li_{Ta}^{\bullet\bullet\bullet}$	$M_{Li}^{\bullet\bullet} + M_{Ta}^{\bullet\bullet}$
Fe³⁺	0,64	-1,09	-0,47	0,59	-1,40	-1,93
Cr³⁺	0,69	-1,12	-0,49	0,57	-1,43	-1,86
Sc³⁺	0,81	-0,37	-0,13	1,10	-0,73	-1,43
Yb³⁺	0,87	3,18	1,52	3,58	2,58	1,15
Tm³⁺	0,87	0,75	0,38	1,87	0,31	-0,55
Ho³⁺	0,89	1,03	0,52	2,07	0,57	-0,32
Tb³⁺	0,92	3,02	1,45	3,47	2,44	0,90
Eu³⁺	0,95	3,45	1,65	3,77	2,84	1,51
Er³⁺	0,96	0,78	0,40	1,90	0,34	-0,59
Nd³⁺	0,99	3,64	1,74	3,90	3,01	1,68
Pr³⁺	1,00	4,55	2,16	4,54	3,86	2,94
Ce³⁺	1,01	-1,09	-0,47	0,59	-1,40	-1,93

Tabela 19: Energia de solução gerada por dopantes trivalentes M^{3+}

Dopante	Raio iônico (Å)	$2M_{Ta}'' + 4V_{Li}' + 2Ta_{Li}''''$	$2M_{Ta}'' + 2V_O''$	$2M_{Ta}'' + 4Li_i^\bullet$	$4M_{Ta}'' + 2Ta_{Li}''''$	$10M_{Ta}'' + 4Ta_i''''$
Fe³⁺	0,64	2,23	1,79	1,21	2,71	2,75
Cr³⁺	0,69	2,27	3,87	1,18	2,82	4,01
Sc³⁺	0,81	2,22	2,28	0,98	2,70	3,02
Yb³⁺	0,87	2,27	1,88	1,63	2,83	2,88
Tm³⁺	0,87	2,27	1,88	1,07	2,83	2,88
Ho³⁺	0,89	2,29	1,91	1,07	2,87	2,93
Tb³⁺	0,92	2,20	1,73	1,09	2,64	2,67
Eu³⁺	0,95	2,35	2,04	1,01	3,05	3,11
Er³⁺	0,96	2,24	2,82	1,67	2,75	3,36
Nd³⁺	0,99	2,38	2,09	2,37	3,11	3,18
Pr³⁺	1	2,69	2,71	3,25	3,94	4,06
Ce³⁺	1,01	2,41	3,65	3,74	3,19	4,12

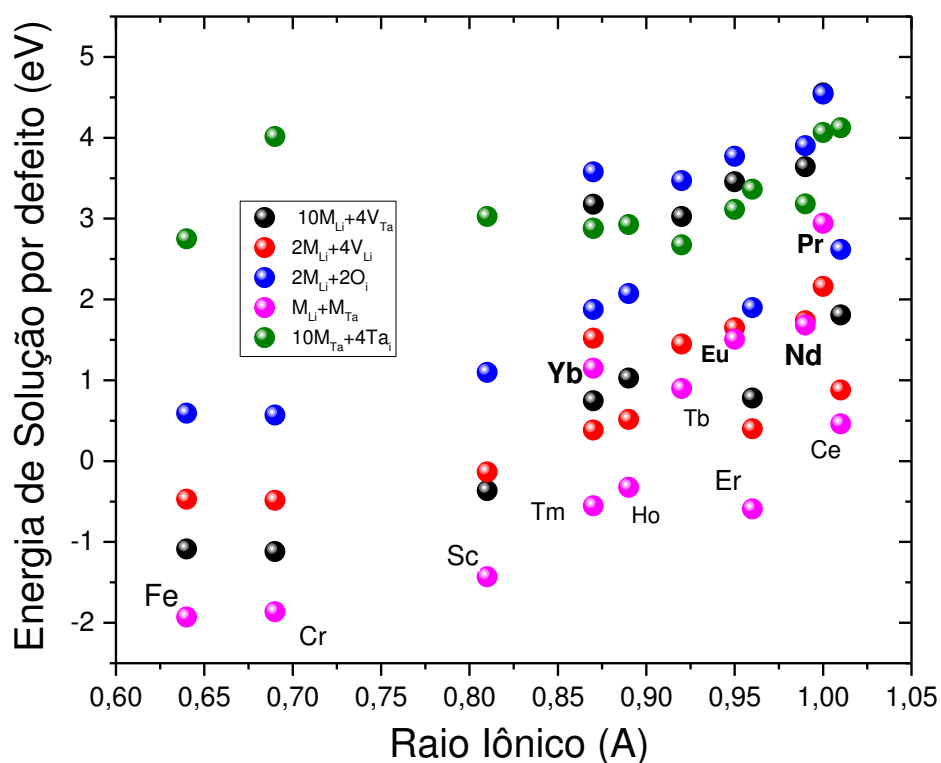


Figura 10: Energia de solução em função do raio iônico para dopantes trivalentes

Com base nos resultados representados nas tabelas 18 e 19 e ilustrado na figura 10 pode-se fazer algumas observações, uma delas é que, de acordo com a energia de solução para esses dopantes, o mecanismo IX, de autocompensação, é o de menor energia de solução para todos os dopantes, com exceção do Pr^{3+} . O mecanismo mais provável para a incorporação do Pr^{3+} na rede do $LiTaO_3$ é a substituição no sítio de lítio compensado por vacância de lítio. Comparando todos os íons trivalentes, a menor energia de solução é obtida para a incorporação do Fe^{3+} com energia de solução de -1,93eV. Vê-se, também, que o mecanismo de substituição no sítio de lítio compensado por vacância de tântalo é menos provável para o Pr^{3+} . Já para os íons Yb^{3+} , Tb^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} o mecanismo menos provável é a substituição no sítio de lítio compensado por oxigênios intersticiais. Para os demais íons o mecanismo menos provável é a substituição no sítio de tântalo compensado por tântalo intersticial. Os íons metais de transição obtiveram menor energia de solução que os íons terras raras, o que pode estar relacionado ao fato de que o

raio iônico dos metais de transição, estudados neste trabalho, são mais próximos dos raios iônicos do lítio e do tântalo do que os dos íons terras raras.

Sokólska, et al. (Sokólska et al., 1998) e Ryba-Romanowski, et al. (Ryba-Romanowski, et al., 1997) estudaram as propriedades ópticas do LiTaO_3 dopado com Cr^{3+} e seus resultados experimentais confirmam através do surgimento de picos de emissão do Cr^{3+} na matriz, que o Cr^{3+} pode ser incorporado em ambos os sítios de lítio e tântalo. Concordando com os resultados obtidos nesse trabalho, onde o mecanismo com menor energia de solução para o Cr^{3+} é o mecanismo IX, quando o dopante incorpora o sítio de lítio e tântalo.

Para o Pr^{3+} vemos no trabalho de (Gryk, et al., 2005) ele que substitui o sítio de Li^+ compensado por vacância de lítio. Eles consideram que as emissões decrescentes com vidas de 3 e 17 μs em Pr^{3+} : LiTaO_3 estão relacionadas a dois sítios de Pr^{3+} diferentes. Isso está relacionado a necessidade de compensação de carga do Pr^{3+} que incorpora o sítio de Li^+ na rede. Uma das possibilidades de tal compensação resulta da existência de vacâncias de Li^+ em cristais não estequiométricos (eles precisavam de duas vacâncias de Li^+ para compensar um único Pr^{3+} em um sítio de Li^+). Estes resultados estão de acordo com os apresentados neste trabalho, onde a menor energia de solução para incorporação do Pr^{3+} na rede do LiTaO_3 é quando ele incorpora o sítio de lítio compensado por vacância de lítio, de acordo com o mecanismo II, com energia de solução de 2,16eV.

Evidências experimentais sobre a incorporação do Eu^{3+} no LiTaO_3 mostram alguma controvérsia. Tarafder e colaboradores (Tarafder, et al., 2009) afirmam, a partir de mudanças no espectro de emissão, que os íons de Eu^{3+} preferem os sítios de Li^+ devido à proximidade dos seus raios iônicos ($\text{Eu}^{3+}=0,95\text{\AA}$ e $\text{Li}^+=0,74\text{\AA}$), contudo, não informa qual mecanismo para compensação de carga. Enquanto isso estudos feitos por Gasparotto, et al. (Gasparotto, et al., 2009) relatam que o efeito da concentração de Eu^{3+} na matriz do LiTaO_3 e comprovou experimentalmente que para baixar concentrações de Eu^{3+} esses íons incorporavam nos sítios de lítio e tântalo. Só que, conforme se altera a concentração de dopante na rede, os íons preferem um sítio ao outro e observa-se que o mecanismo com menor energia de solução para incorporação do Eu^{3+} no sítio de lítio é o mecanismo II, onde tal incorporação é compensada por vacâncias de lítio, com energia de solução de 1,65eV. Entretanto, esse não é o mecanismo com menor energia de solução. O mecanismo com menor energia de solução para dopagem com o Eu^{3+} é o mecanismo IX, autocompensação, com energia de solução de 1,51eV, o que mostra que a diferença entre uma energia de solução e outra é pequena. Comparando os resultados obtidos neste

trabalho para a incorporação do Eu^{3+} com os trabalhos de Tarafder, et al. e Gasparotto, et al., não se pode descartar a possibilidade de que ambos os mecanismos aconteçam.

Como apresentado nos parágrafos anteriores, há evidências experimentais que comprovam que o Cr^{3+} e Eu^{3+} incorporam tanto o sítio do Li^+ quanto o sítio do Ta^{5+} . Há também evidências que mostram que o Pr^{3+} incorporará o sítio de lítio compensado por vacância de lítio, contudo, os cálculos realizados nesse trabalho são cálculos para o material estequiométrico, que não é o caso do LiTaO_3 produzido por Gry e colaboradores (Gryk, et al, 2005) para a dopagem com o Pr^{3+} . No entanto, não encontramos trabalhos envolvendo a produção do LiTaO_3 produzido estequiometricamente dopado com Pr^{3+} para tirar melhores conclusões sobre sua substituição no LiTaO_3 .

Para os demais dopantes trivalentes estudados nesse trabalho não foi encontrado na literatura trabalhos experimentais que discutissem como e onde o dopante incorporava a rede do LiTaO_3 . Tendo em vista que nosso modelo está de acordo com os trabalhos apresentados acima acredita-se na boa capacidade de previsão do mesmo.

5.3. Efeito da concentração dos dopantes

5.3.1. Configuração dos fatores de ocupação para o Eu^{3+}

Os cálculos de simulação apresentados na seção anterior mostram que o mecanismo mais provável de incorporação na rede do LiTaO_3 é o mecanismo de autocompensação, quando o dopante incorpora o sítio de lítio e tântalo, pois é o mecanismo de menor energia de solução tanto para os íons divalentes quanto para os trivalentes. Evidências experimentais têm comprovado que alguns dos dopantes estudados nesse trabalho, Eu^{3+} (Gasparotto, et al., 2009), Mg^{2+} (Hu, et al., 2011), Zn^{2+} (Zheng et al., 2010), Mn^{2+} (Castrejón et al., 1998), Cr^{3+} (Sokólska et al., 1998), incorporam em ambos os sítios de lítio e tântalo. Com base nesses dados e no trabalho apresentado por Gasparotto et al. (Gasparotto G. , 2007), (Gasparotto, et al., 2009), em que foi estudado o efeito da concentração de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0%mol de Eu^{3+} na estrutura do LiTaO_3 , analisamos os efeitos de diferentes concentrações de íons dopantes nas propriedades estruturais e de defeitos no LiTaO_3 , através da metodologia de abordagem

de campo médio. Neste modelo, cada concentração de dopante foi considerada calculando diferentes configurações de fatores de ocupação simulando qual sítio o dopante preferiria.

Quando um íon trivalente (M^{3+}) incorpora em um sítio de tântalo (Ta^{5+}) há um excesso de carga negativa (2-) e quando um íon trivalente incorpora um sítio de lítio (Li^{+}) há um excesso de carga positiva (2+), no caso de o dopante trivalente incorporar igualmente os sítios de tântalo e lítio não seria necessário a criação de um defeito para que houvesse compensação de carga no material. Neste tópico foi estudado o efeito de quatro concentrações de M^{3+} na rede do $LiTaO_3$ e para cada uma das concentrações dez configurações de fatores de concentração diferente, onde cinco dessas dez configurações eram para quando uma maior quantidade de dopante incorporava o sítio de lítio e as outras quatro para quando a maior quantidade incorporava o sítio de tântalo e uma quando o dopante incorpora igualmente os sítios de lítio e tântalo. Conforme explicado no capítulo 4, seção 4.5.

Logo, foi necessário desenvolver três mecanismos de compensação de cargas nesta etapa. Uma para quando a maioria do dopante incorpora o sítio de lítio e outra quando uma maior quantidade de dopante incorpora o sítio de tântalo e uma terceira quando o dopante incorpora igualmente o sítio de lítio e tântalo. Com base no que foi explicado no parágrafo anterior, quando uma concentração maior de dopante entra no sítio de lítio é necessário que haja um defeito de carga negativa para que haja compensação de carga, o defeito negativo mais provável de ocorrer no $LiTaO_3$, baseado nos dados da seção 5.2, é o de vacância de lítio. Já para o caso de quando o dopante incorpora mais no sítio de tântalo é necessário gerar um defeito com excesso de carga positiva. Também baseado nos resultados apresentados na seção 5.2, o defeito com excesso de carga positiva mais provável para o $LiTaO_3$ é lítio intersticial. Contudo, quando o dopante incorpora igualmente os sítios de lítio e tântalo não é necessário a geração de um defeito.

Com isso, tem-se três mecanismos de compensação de cargas, mecanismo I, quando incorpora mais dopante no sítio de lítio compensado por vacância de lítio, o mecanismo II, quando incorpora mais dopante no sítio de tântalo compensado por lítio intersticial e mecanismo III quando o dopante incorpora igualmente os sítios de lítio e tântalo.

Primeiro estudou-se o efeito das diferentes concentrações de Eu^{3+} nas propriedades estruturais do $LiTaO_3$. Comparou-se o volume da célula unitária obtido por simulação deste trabalho com o encontrado na literatura e verificamos que tanto os valores

quanto o comportamento estão de acordo. Vê-se que a adição de íons Eu^{3+} , nas porcentagens de 0,1 e 0,25% em mol, o volume da cela unitária diminui enquanto que para os valores de 0,5 e 1,0% em mol o volume aumenta quando comparados com o material puro. Este dado está representado na Figura 11. Lembrando que a estrutura do LiTaO_3 apresenta além do sítio do tântalo, um sítio livre (ou vazio), provavelmente o európio, até 0.25% em mol, pode ser acomodado em ambos os sítios. Nessa acomodação, deve haver uma compensação de cargas e o Li^+ pode ocupar interstícios próximos ao sítio ocupado pelo Eu^{3+} . A carga positiva tem uma distribuição diferente pela presença de Li^+ e Eu^{3+} o que pode estar ocasionando a diminuição no volume da cela unitária pela interação dos novos cátions com os oxigênios da rede. Com o aumento da concentração para 0,5 e 1,0% em mol uma maior concentração de íons európio (III) (raio iônico = 0,947 Å) passa a substituir o íon tântalo (raio iônico = 0,64 Å) na estrutura do LiTaO_3 , causando o aumento no volume da célula unitária. Os dados simulados utilizados para preencher as tabelas 20 e 21 são referentes à configuração de quando metade da concentração incorpora o sítio de lítio e a outra metade o de tântalo.

Tabela 20: Comparação do volume obtido experimental e computacionalmente para LiTaO_3 puro e dopado

Concentração Eu^{3+} (mol%)	Volume (Å ³) (Simulado neste trabalho)	Volume (Å ³) (Experimental) (Gasparotto, et al., 2009)
0,00	315,42	316,72
0,10	315,07	316,47
0,25	315,27	316,48
0,50	315,63	316,76
1,00	315,66	316,91

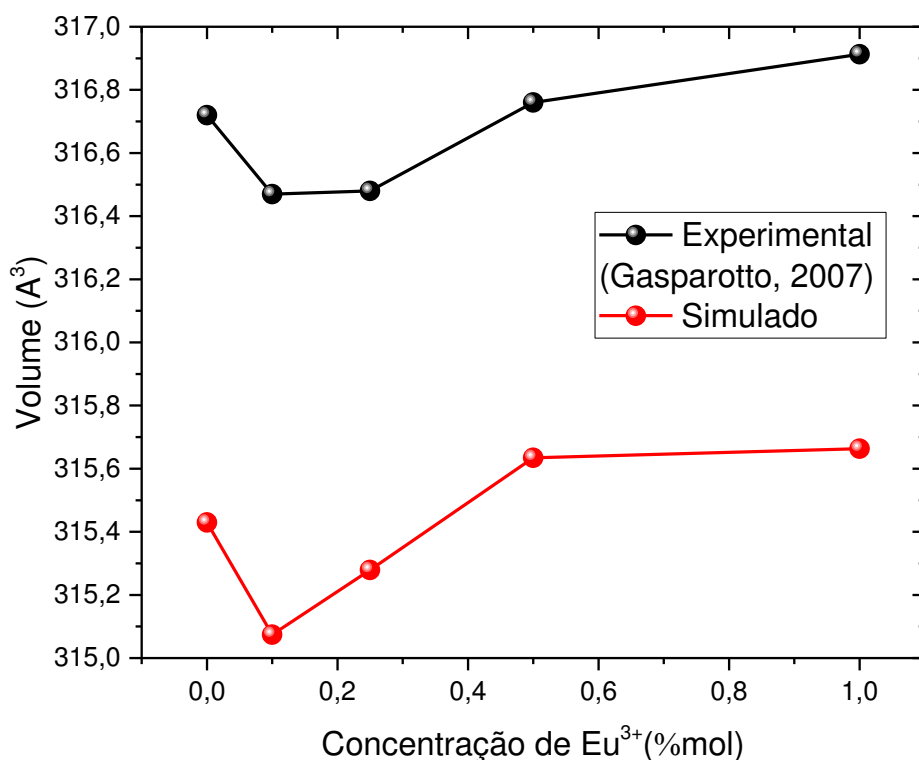


Figura 11: Comparação dos valores experimental e simulado da variação do volume de célula unitária dos pós de LiTaO_3 puro e dopado com Eu^{3+}

Tabela 21: Comparação dos parâmetros de rede 'a' e 'c' do LiTaO_3 dopado com diferentes concentrações de Eu^{3+}

Concentração Eu^{3+} (mol%)	a (Å) (Simulado)	a (Å) (Experimental) (Gasparotto G. , 2007)	c (Å) (Simulado)	c (Å) (Experimental) (Gasparotto G. , 2007)
0,00	5,1612	5,1528	13,6727	13,7738
0,10	5,1582	5,1515	13,6733	13,7698
0,25	5,1597	5,1522	13,6744	13,7672
0,50	5,1623	5,1548	13,6762	13,7648
1,00	5,1639	5,1564	13,6685	13,7628

Nota-se que com o aumento da concentração de európio o parâmetro de rede ' a ' aumenta enquanto o parâmetro de rede ' c ' diminui. O comportamento dos parâmetros de rede ' a ' e ' c ' estão ilustrados na figura 12. O comportamento do parâmetro ' a ' está de acordo com o obtido por Gasparotto. Onde, para as duas menores concentrações ele diminuiu e nas duas maiores ele aumentou. Mesmo comportamento apresentado pelo volume da célula unitária que também concorda com os resultados apresentados por Gasparotto. No entanto, o parâmetro ' c ' não está, como pode-se observar na figura 12 e tabela 21. Com relação a grandeza, não há uma diferença significativa entre nossos cálculos e os de Gasparotto, a diferença não ultrapassa 0,01Å. Apesar disso, quando comparamos o comportamento do parâmetro ' c ' para cada uma das concentrações de dopante deste trabalho com os de Gasparotto facilmente vê-se que são diferentes (figura 12). Não se sabe o que pode ter ocasionado isto.

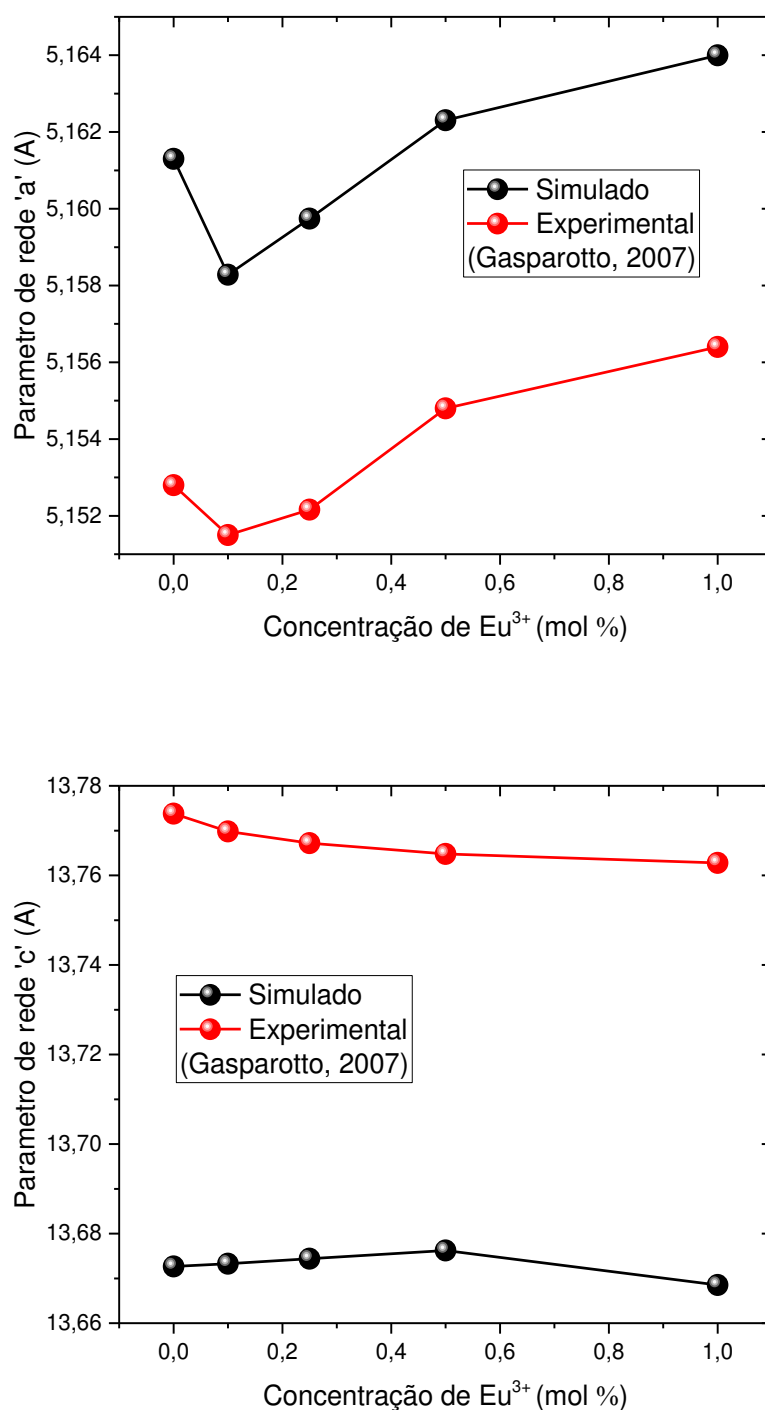


Figura 12: Comparação dos resultados experimental e simulado da variação dos parâmetros de célula unitária do LiTaO_3 puro e dopado com Eu^{3+}

Para uma descrição da tendência geral do fator de ocupação da figura 12 consideramos primeiro a diferença do raio iônico do Li^+ , Ta^{5+} e Eu^{3+} . Com o número de coordenação 6, o Li^+ possui raio iônico de $0,76\text{\AA}$ e o Ta^{5+} de $0,64\text{\AA}$. Ambos têm uma

grande diferença quando comparados com o raio iônico do Eu^{3+} de 0,947Å. Tendo em conta apenas esse parâmetro há uma preferência considerável para a substituição dos íons no sítio de lítio. Por outro lado, se considerarmos as cargas os íons de Eu^{3+} prefeririam o Ta^{5+} já que o ele possui uma carga maior. Ambos os aspectos são importantes, porém a importância de cada efeito só pode ser bem entendida uma vez que as reações de como o Eu^{3+} incorpora a matriz do LiTaO_3 são bem entendidas.

O trabalho de Gasparotto (Gasparotto G. , 2007) nos diz que, inicialmente o dopante incorpora o sítio de Li^+ e de Ta^{5+} igualmente, mas conforme aumentamos a concentração de Eu^{3+} na matriz do LiTaO_3 o dopante incorpora o sítio de Li^+ e de Ta^{5+} com preferência ao sítio de Ta^{5+} , que tem uma concentração crescente de Eu^{3+} (Figura 13). Gasparotto concluiu que devido a formação de vacâncias de oxigênio, uma vez que o Eu^{3+} substitui o sítio de Ta^{5+} , nos leva a estruturas mais abertas que podem acomodar com mais facilidade um íon com raio iônico maior que os raios do Li^+ e do Ta^{5+} . Notou-se também que quanto o Eu^{3+} ocupa o sítio do Li^+ ao invés de ele substituir um sítio de Ta^{5+} , são formados oxigênios intersticiais para compensar a carga total. A formação desse defeito aumenta o número de coordenação do Eu^{3+} e, conseqüentemente, seu raio iônico.

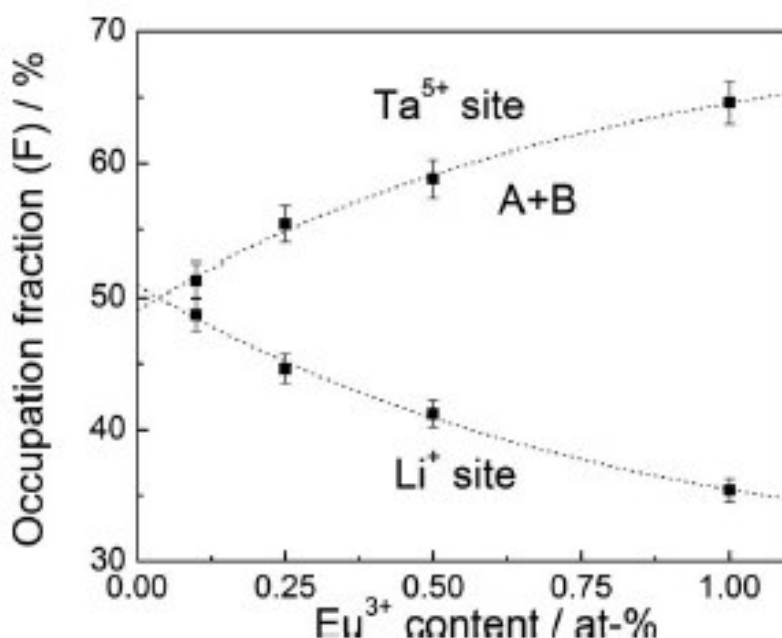


Figura 13: Fator de ocupação dos sítios Eu^{3+} no LiTaO_3 em função da concentração de Eu^{3+} em mol%. (Gasparotto, et al., 2009)

Como dito anteriormente, para cada concentração simulamos configurações dos fatores de ocupação para quando o dopante preferia o sítio de Li^+ do que o sítio de Ta^{5+} e

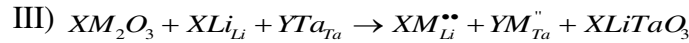
vice-versa. Para cada situação tivemos que escrever mecanismos de compensação de carga, calcular a energia do defeito para que depois pudéssemos calcular a energia de solução e ver qual mecanismo é o mais provável. No primeiro caso, quando o dopante prefere o sítio de lítio, compensamos com vacância de lítio. O segundo caso, onde o dopante prefere o sítio de tântalo compensado por lítio intersticial e o terceiro quando o dopante incorpora igualmente o sítio de lítio e tântalo.

$$\text{I) } \frac{(X+Y)}{2} M_2O_3 + (3X-2Y) Li_{Li} + Y Ta_{Ta} \rightarrow XM_{Li}^{\bullet\bullet} + YM_{Ta}'' + 2(X-Y) V_{Li}' + \frac{(3X-2Y)}{2} Li_2O + \frac{Y}{2} Ta_2O_5$$

$$E_{sol} = \left(XM_{Li}^{\bullet\bullet} + YM_{Ta}'' + 2(X-Y) V_{Li}' \right) + \frac{(3X-2Y)}{2} E_{sol}(Li_2O) + \frac{Y}{2} E_{sol}(Ta_2O_5) - \frac{(X+Y)}{2} E_{sol}(M_2O_3)$$

$$\text{II) } \frac{(X+Y)}{2} M_2O_3 + X Li_{Li} + \frac{(2Y-3X)}{2} Li_2O + Y Ta_{Ta} \rightarrow XM_{Li}^{\bullet\bullet} + YM_{Ta}'' + 2(Y-X) Li_i^\bullet + \frac{Y}{2} Ta_2O_5$$

$$E_{sol} = \left(XM_{Li}^{\bullet\bullet} + YM_{Ta}'' + 2(Y-X) Li_i^\bullet \right) + \frac{Y}{2} E_{rede}(Ta_2O_5) - \frac{(X+Y)}{2} E_{rede}(M_2O_3)$$



$$E_{sol} = \left(XM_{Li}^{\bullet\bullet} + YM_{Ta}'' \right) + X E_{rede}(LiTaO_3) - X E_{rede}(M_2O_3)$$

onde, X é a concentração de Eu^{3+} que incorpora o sítio de lítio e Y é a concentração de Eu^{3+} que incorpora o sítio de tântalo. Após escrever os mecanismos de compensação para cada um dos casos, calculamos a energia do defeito e, por fim, a energia de solução. A tabela 22 mostra a energia de solução para as configurações dos fatores de ocupação para a concentração de 0,10% mol de európio, as tabelas energia de solução para as configurações dos fatores de ocupação para as configurações de 0,25, 0,50 e 1,00 mol % estão apresentados no apêndice A.

Conforme a concentração de Eu^{3+} que incorporava o sítio de Li^+ era aumentada, a concentração de Eu^{3+} incorporando o sítio de Ta^{5+} era diminuída, mantendo a concentração total de dopante incorporada na rede do $LiTaO_3$ constante. Exemplificando, na

Tabela 22 a concentração de Eu^{3+} que incorpora na matriz do $LiTaO_3$ foi 0,001 mol, a primeira configuração para essa concentração foi 0,0001 mol de Eu^{3+} incorporando

o sítio de Li^+ e 0,0009 mol incorporou o sítio de Ta^{5+} . A medida que a incorporação de európio no sítio de lítio era diminuída, aumentava-se sua incorporação no sítio de tântalo. Desse modo, nossa segunda configuração para essa concentração (0,001) foi: 0,0002 mol de Eu^{3+} no sítio de lítio e 0,0008 mol no sítio de tântalo ($0,002+0,008=0,01$), depois 0,003 mol $\text{Eu}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet}$ e 0,007 mol Eu_{Ta}'' ($0,003+0,007=0,01$) e assim por diante. De maneira análoga para as outras configurações 0,001, 0,0025 e 0,005.

Na figura 14, temos as energias de solução para concentração de 0,1 mol % e suas respectivas configurações de fatores de ocupação, os gráficos referentes às outras concentrações (0,25, 0,50 e 1,00 mol %) estão apresentados no apêndice A. O comportamento foi o mesmo independente da concentração de dopante na rede hospedeira. Observa-se que conforme aumenta a quantidade de Eu^{3+} no sítio de Li^+ a energia de solução diminui até atingir um mínimo, que correspondente a incorporação de metade do dopante no sítio de lítio e metade no sítio de tântalo, a medida em que vai se distanciando disso, vai-se aumentando o fator de ocupação de dopante no sítio de Li^+ , consequentemente, diminui o de Ta^{5+} , a energia de solução aumenta. O mesmo vale para o caso contrário, ao aumentar o fator de concentração do Ta^{5+} e diminuindo proporcionalmente, o do Li^+ a energia de solução também aumenta. Ou seja, de todas as concentrações a mais provável é incorporar igualmente em ambos os sítios. Isto pode estar relacionado ao fato de que quando o dopante incorpora igualmente o sítio de Li^+ e de Ta^{5+} não é necessário gerar um defeito para que haja neutralidade de carga (ver equações I, II e III, seção 5.3). A incorporação de um dopante trivalente (M^{3+}) no sítio de Li^+ gera um excesso de cargas positivas (2+), já a incorporação no sítio de Ta^{5+} gera um excesso de cargas negativas (2-), ocasionando na neutralidade de cargas no material.

Tabela 22: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,001mol de Eu^{3+}

$C = Eu_{Li}^{\bullet\bullet} + Eu_{Ta}'' = 0,001$				
$Eu_{Li}^{\bullet\bullet} < Eu_{Ta}''$				
Li^+	$Eu_{Li}^{\bullet\bullet}$	Ta^{5+}	Eu_{Ta}''	Energia de solução (eV)
0,99990	0,00010	0,99910	0,00090	0,089
0,99980	0,00020	0,99920	0,00080	0,085
0,99970	0,00030	0,99930	0,00070	0,081
0,99960	0,00040	0,99940	0,00060	0,078
0,99950	0,00050	0,99950	0,00050	0,074
$Eu_{Li}^{\bullet\bullet} > Eu_{Ta}''$				
Li^+	$Eu_{Li}^{\bullet\bullet}$	Ta^{5+}	Eu_{Ta}''	Energia de solução (eV)
0,99900	0,00060	0,99960	0,00040	0,076
0,99850	0,00070	0,99970	0,00030	0,077
0,99800	0,00080	0,99980	0,00020	0,079
0,99750	0,00090	0,99990	0,00010	0,081
0,99700	0,00100	1,00000	0,00000	0,083

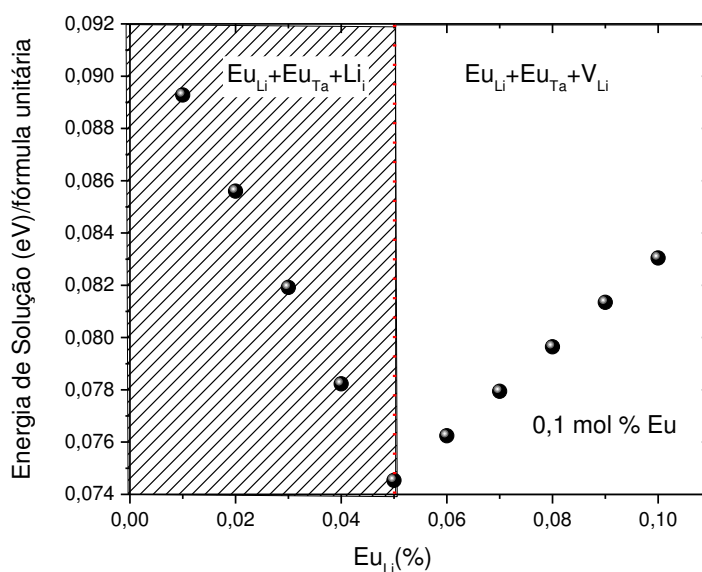


Figura 14: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Eu^{3+} no sítio de Li^+ (0,1 mol %)

Observando a figura 14, vê-se que quando é compensado por vacância de lítio há uma variação menor da energia de solução que quando comparamos com o mecanismo compensado por interstício de lítio. A energia de solução para a configuração em que o dopante prefere o sítio de Li^+ compensado por vacância de Li^+ tem menor energia de solução. Isto faz sentido já que os defeitos intrínsecos em que se obteve a menor energia de solução foram os defeitos envolvendo vacância de lítio.

As figuras de 15 a 17 ilustram a energia de solução pela concentração de Eu^{3+} na rede. Para construção da figura 15 usou-se a menor energia de solução de quando a quantidade de dopante que incorporava o sítio do lítio é maior do que a que incorpora o sítio do tântalo. Para a figura 16 usou a menor energia de solução para configuração de quando incorpora mais dopante no sítio de tântalo do que o sítio de lítio. A figura 17 foi feita utilizando a energia de solução de quando a concentração de dopante que entra no sítio de tântalo e lítio é a mesma.

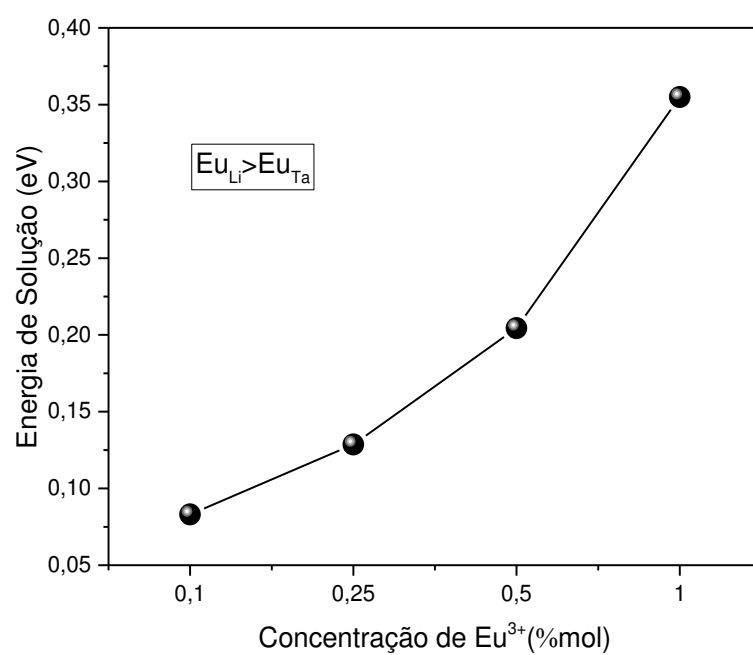


Figura 15: Gráfico da energia de solução pela concentração de Eu^{3+} quando $\text{Eu}_{\text{Li}}^{\ddot{\cdot}} > \text{Eu}_{\text{Ta}}''$

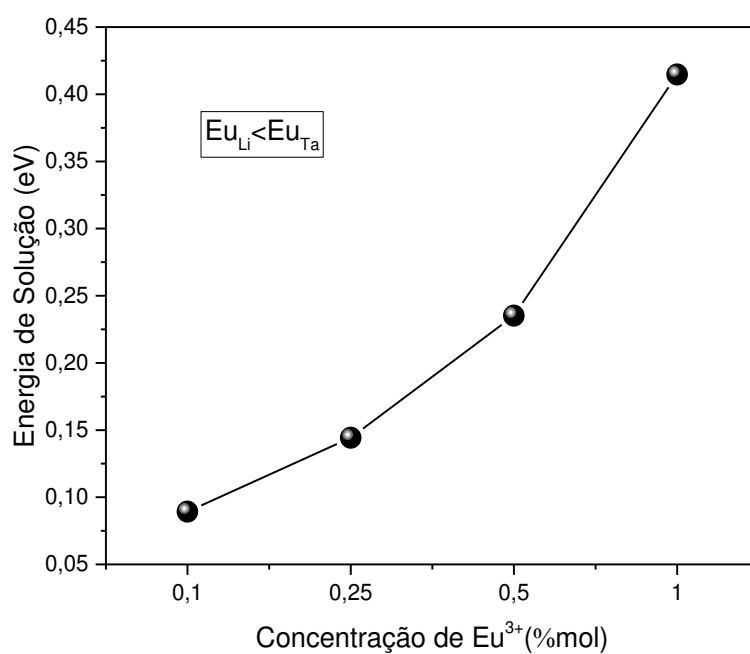


Figura 16: Gráfico da energia de solução pela concentração de Eu^{3+} quando $\text{Eu}_{\text{Li}}^{\ddot{\cdot}} < \text{Eu}_{\text{Ta}}''$

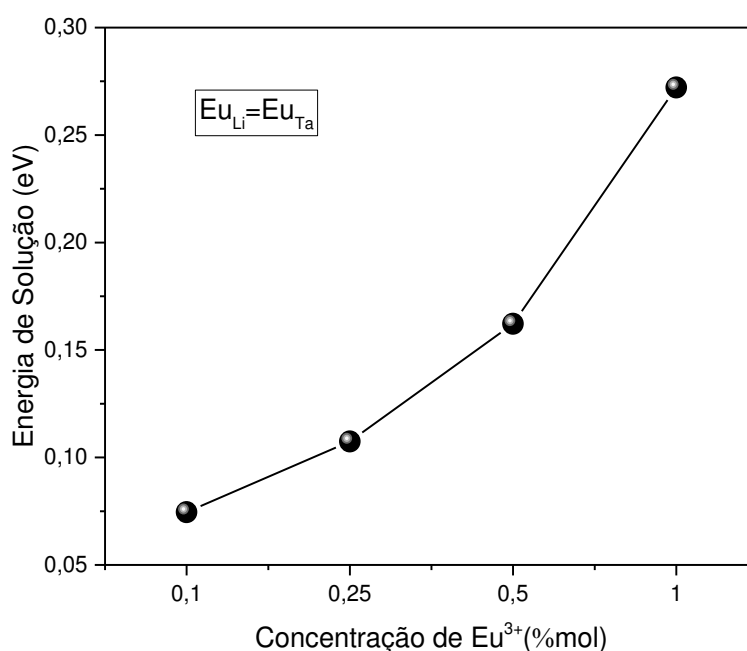


Figura 17: Gráfico da energia de solução pela concentração de Eu^{3+} quando

$$\text{Eu}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet} = \text{Eu}_{\text{Ta}}^{\prime\prime}$$

Como pode-se observar nas figuras 15, 16 e 17, conforme aumentamos a concentração de Eu^{3+} , independente do sítio, maior é a energia de solução. Quanto a maior quantidade de impurezas no material maior será o gasto energético para acomodá-las na matriz, justificando o aumento na energia de solução com o aumento da concentração de dopante.

Ao comparar estes resultados com os de Gasparotto (Gasparotto G. , 2007) (Gasparotto, et al., 2009) percebe-se um desacordo. Estes cálculos preveem que ao dopar o LiTaO_3 com o Eu^{3+} , ele incorporará no sítio de lítio e tântalo igualmente independente da concentração de dopante. Já Gasparotto afirma que para baixas concentrações ele incorpora ambos os sítios e conforme aumenta a concentração de dopante, ele tem preferência pelo sítio de tântalo. Atribuímos isso à maneira em que o LiTaO_3 foi dopado. Em seu trabalho, Gasparotto preparou filmes finos e pós de LiTaO_3 , $\text{Li}_{1+2x}\text{Ta}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$, com x assumindo os valores de 0,0010; 0,0025; 0,0050 e 0,0100 por meio do método dos precursores poliméricos induzindo que uma quantidade maior de Eu^{3+} é inserida no sítio de tântalo. Isto, definitivamente, pode influenciar os resultados finais de seu trabalho, o que justifica estar em desacordo com os cálculos de simulação deste trabalho.

5.3.2. Configuração dos fatores de ocupação para o Nd^{3+}

Há um grande número de trabalhos sobre a incorporação de Nd^{3+} na rede do LiTaO_3 , (Tarafder et al., 2010), (Burlot, et al., 1996), (Wu, et al., 2011), (Mignotte, 2005). Contudo, não foi encontrado na literatura trabalhos teórico ou experimental que relate o efeito dessas concentrações desse dopante no material. Mediante a isto, foi feito um estudo sobre o efeito da concentração de Nd^{3+} no LiTaO_3 com o intuito de auxiliar futuros estudos sobre o efeito de concentração do Nd^{3+} na rede do LiTaO_3 .

De maneira análoga à forma que usamos para estudo das propriedades estruturais e de defeitos no LiTaO_3 devido ao efeito de concentração do Eu^{3+} , fizemos para o Nd^{3+} . Ao aumentarmos o fator de ocupação do dopante que incorporava o sítio de lítio, diminuíamos o fator de ocupação do dopante que incorporava o sítio de tântalo de forma que sua concentração fosse mantida constante. Os cálculos para energia de solução para o Nd^{3+} foi feito de acordo com as equações I, II e III, seção 5.3.

Na Tabela 23 encontra-se o volume da célula unitária para diferentes concentrações de Nd^{3+} , para 0,1% e 0,25% o volume da célula unitária diminui enquanto que para 0,5% e 1% o volume aumenta. O aumento pode estar relacionado ao fato de que o raio do Nd^{3+} (0,983Å) ser maior que o raio do Ta^{5+} e do Li^+ . Na Figura 18 podemos observar esse comportamento.

Tabela 23: Volume para LiTaO_3 puro e dopado com Nd^{3+}

Concentração Nd^{3+} (mol%)	Volume (Å ³) (Simulado)
0,00	315,4292
0,10	315,0936
0,25	315,3284
0,50	315,7386
1,00	316,5385

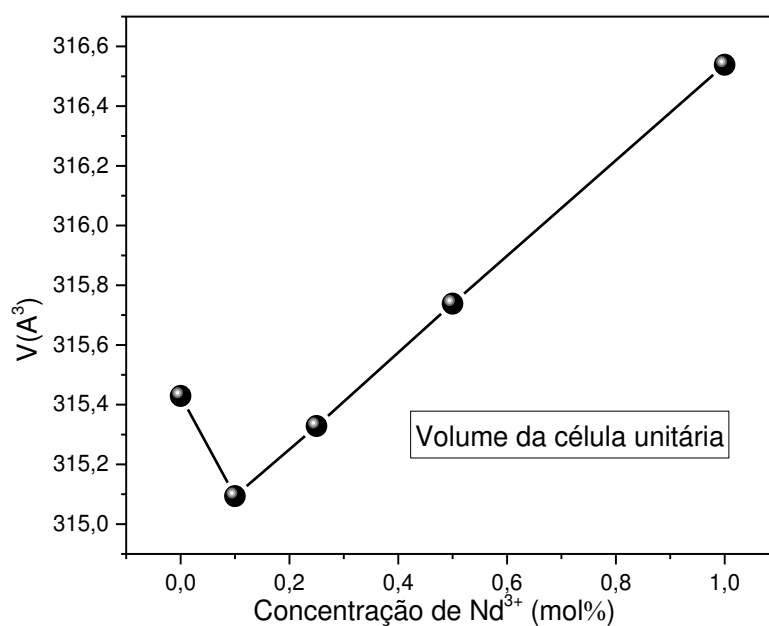


Figura 18: variação do volume de célula unitária de LiTaO_3 puro e dopado com Nd^{3+}

Na Figura 19 encontram-se representados o comportamento dos parâmetros de rede 'a' e 'c' com relação a concentração de Nd^{3+} na rede do LiTaO_3 de acordo com os dados da tabela 27. Nota-se que com o aumento da concentração de Nd^{3+} o parâmetro de rede 'a' e 'c' aumentam.

Tabela 24: Parâmetros de rede 'a' e 'c' do LiTaO_3 dopado com diferentes concentrações de Nd^{3+}

Concentração Nd^{3+} (mol%)	a (Å)	c (Å)
0,00	5,1612	13,6726
0,10	5,1584	13,6733
0,25	5,1600	13,6746
0,50	5,1630	13,6768
1,00	5,1687	13,6810

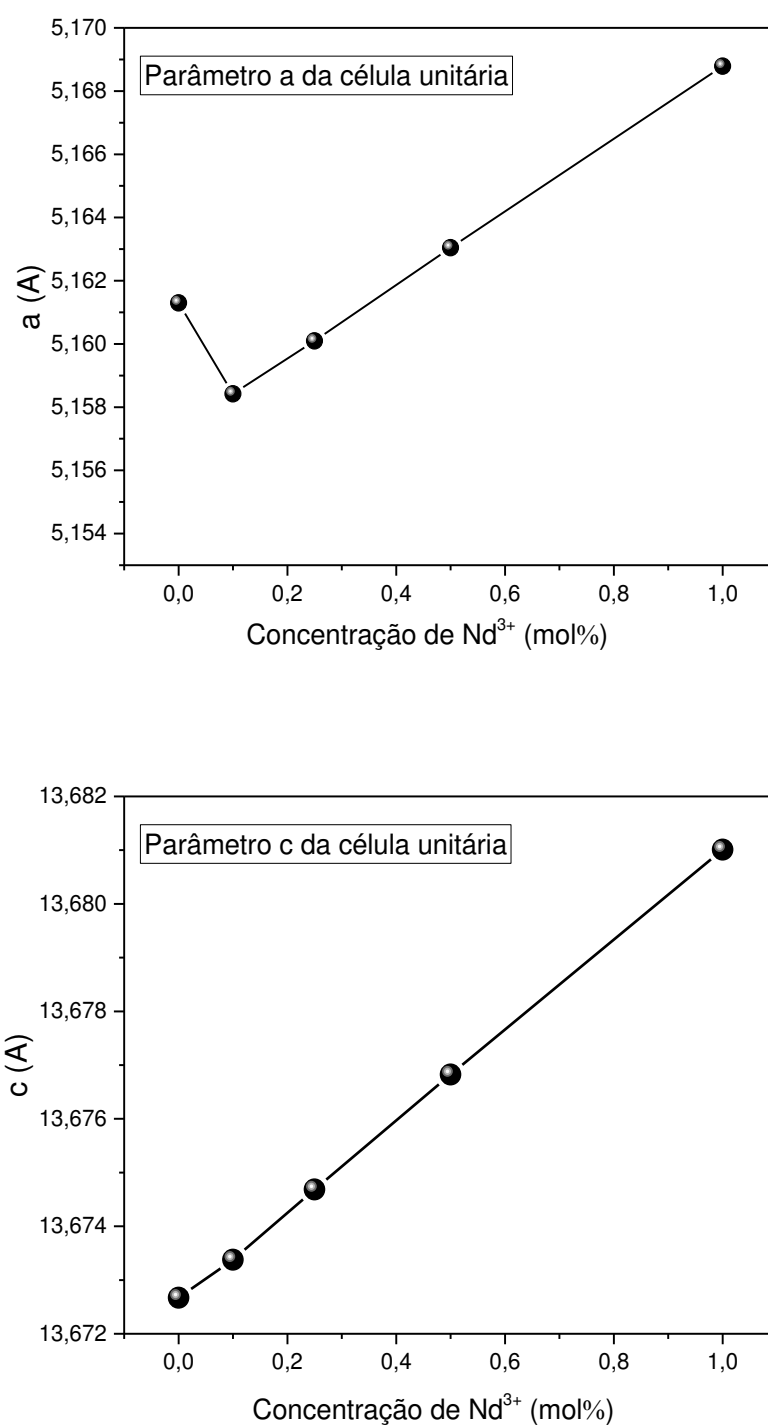


Figura 19: Variação dos parâmetros de célula unitária do LiTaO_3 puro e dopado com Nd^{3+}

Na tabela 28 estão os fatores de ocupação do Nd^{3+} nos sítios de Li^+ e Ta^{5+} e suas respectivas energias de solução para cada mecanismo proposto neste trabalho para a concentração de 0,1mol % de Nd^{3+} , as tabelas referentes às energias de solução dos

mecanismos propostos para as demais concentrações de Nd^{3+} estão apresentados no apêndice A. Na figura 20 estão representados a energia de solução pelo fator de ocupação para a concentração de 0,1 mol % de Nd^{3+} . A seguir, podemos ver que o comportamento do Nd^{3+} nos íons da matriz hospedeira se comportam igual ao Eu^{3+} , apresentado na seção anterior. Conforme aumenta a concentração de Nd^{3+} no sítio de Li^+ a energia de solução diminui até que atinge um mínimo, que correspondente a incorporação de 50% do dopante no sítio de lítio e 50% no sítio de tântalo, conforme se aumenta o fator de ocupação de dopante no sítio de Li^+ , consequentemente, diminuindo o de Ta^{5+} , a energia de solução aumenta. O mesmo vale para o caso contrário, ao aumentar o fator de concentração do Ta^{5+} e diminuindo proporcionalmente, o do Li^+ a energia de solução também aumenta. Ou seja, de todos os fatores de ocupação o mais provável é entrar igualmente em ambos os sítios. Conforme foi dito para o Eu^{3+} , isto pode estar relacionado ao fato de que quando o dopante incorpora igualmente o sítio de Li^+ e do de Ta^{5+} não é necessário gerar um defeito para que haja neutralidade de carga. Os gráficos para energia de solução pelo fator de ocupação para as demais concentrações estão apresentador no apêndice A.

Tabela 25: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,001 mol de Nd^{3+}

$C = Nd_{Li}^{2+} + Nd_{Ta}^{2+} = 0,001$				
$Nd_{Li}^{2+} < Nd_{Ta}^{2+}$				
Li^+	Nd_{Li}^{2+}	Ta^{5+}	Nd_{Ta}^{2+}	Energia de solução (eV)
0,99990	0,00010	0,99910	0,00090	0,08989
0,99980	0,00020	0,99920	0,00080	0,08610
0,99970	0,00030	0,99930	0,00070	0,08230
0,99960	0,00040	0,99940	0,00060	0,07849
0,99950	0,00050	0,99950	0,00050	0,07468
$Nd_{Li}^{2+} > Nd_{Ta}^{2+}$				
Li^+	Nd_{Li}^{2+}	Ta^{5+}	Nd_{Ta}^{2+}	Energia de solução (eV)
0,99900	0,00060	0,99960	0,00040	0,07627
0,99850	0,00070	0,99970	0,00030	0,07786
0,99800	0,00080	0,99980	0,00020	0,07944
0,99750	0,00090	0,99990	0,00010	0,08102
0,99700	0,00100	1,00000	0,00000	0,08261

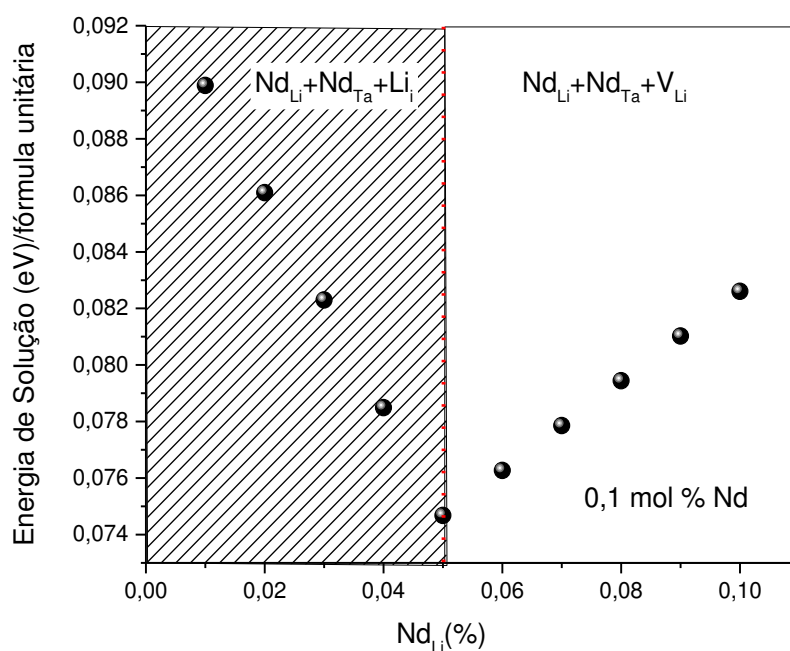


Figura 20: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Nd^{3+} no sítio de Li^+ (0,1 mol %)

Como dito anteriormente, os íons de Nd^{3+} tem o mesmo comportamento que os íons de Eu^{3+} . Independente da concentração de Nd^{3+} na rede o mecanismo com menor energia de solução foi quando o dopante incorporava 50% da concentração proposta no sítio de lítio e 50% no sítio de tântalo. Não há evidências experimentais que confirme este comportamento.

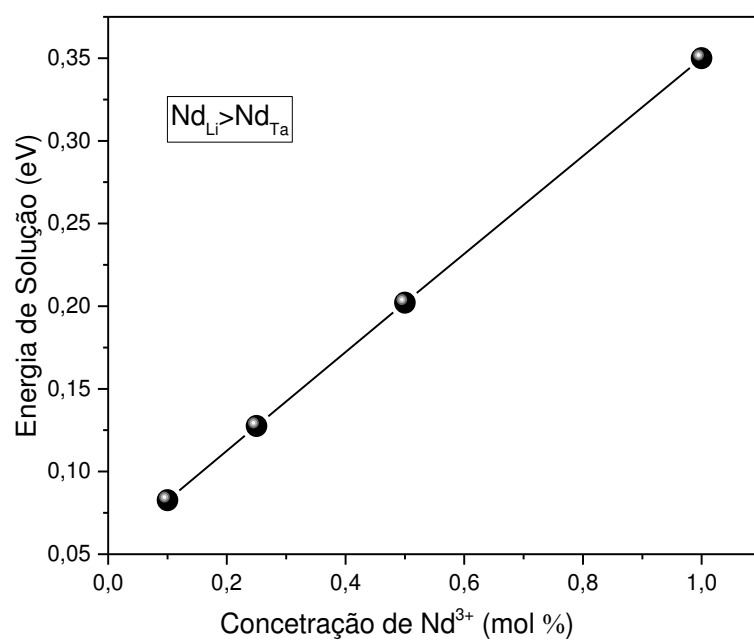


Figura 21: Gráfico da energia de solução pela concentração de Nd^{3+} quando $\text{Nd}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet} > \text{Nd}_{\text{Ta}}''$

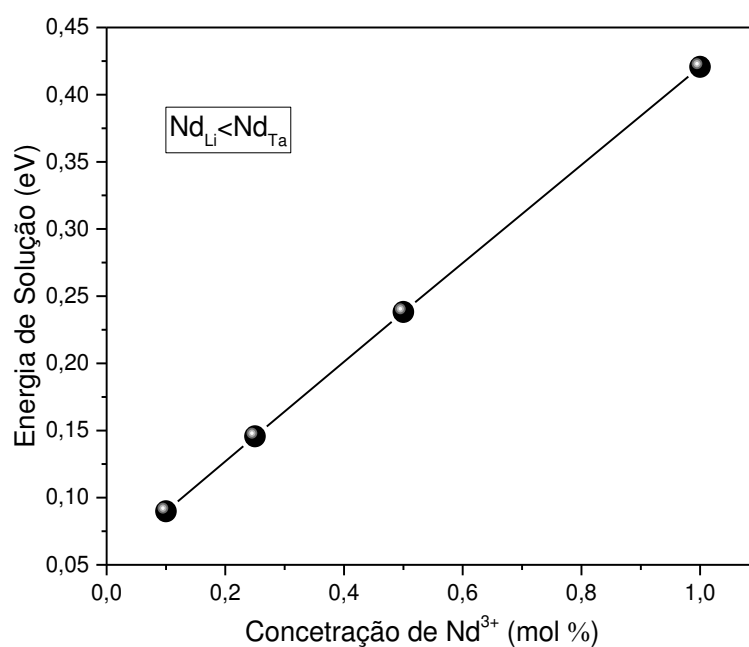


Figura 22: Gráfico da energia de solução pela concentração de Nd^{3+} quando $\text{Nd}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet} < \text{Nd}_{\text{Ta}}''$

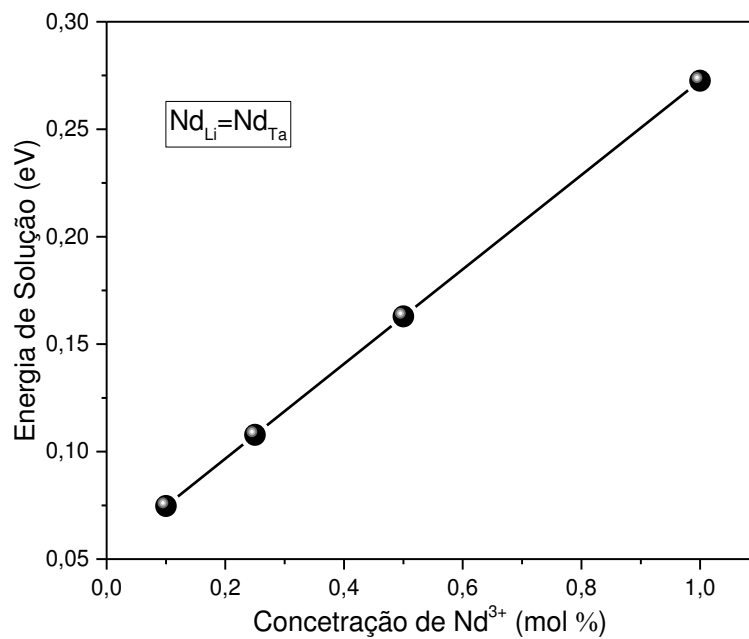


Figura 23: Gráfico da energia de solução pela concentração de Nd^{3+} quando $\text{Nd}_{\text{Li}}^{\bullet\bullet} = \text{Nd}_{\text{Ta}}''$

Como se observa nas figuras 24, 25, 26, conforme aumenta a concentração Nd^{3+} no LiTaO_3 a energia de solução também aumenta. Esperava-se que isso ocorresse também para o Nd^{3+} , pois na medida em que se aumenta a quantidade de dopante na minha rede é esperado que haja um gasto energético maior para acomodar essas impurezas na estrutura.

Esta análise sobre a incorporação de diversas concentrações de Nd^{3+} no LiTaO_3 tem o intuito de auxiliar futuros estudos experimentais sobre o efeito de concentração do Nd^{3+} na rede do LiTaO_3 já que não se encontrou disponível na literatura trabalhos experimentais similares a este para o Nd^{3+} .

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos as propriedades estruturais e de defeitos do LiTaO_3 através do uso de simulação atomística estática por meio do programa GULP.

A primeira parte do trabalho nos concentramos em obter os parâmetros de potencial que melhor descrevesse os parâmetros de rede e parâmetros físicos (constantes elásticas e dielétrica). Os parâmetros se mostraram eficientes no que diz respeito em reproduzir a estrutura desejada.

No passo seguinte foi estudado os defeitos intrínsecos na rede do LiTaO_3 . Os defeitos mais prováveis foram os defeitos relacionados a vacâncias de lítio, defeito Frenkel do Li^+ e o defeito Pseudo Schottky do Li_2O . Porém, em trabalhos experimentais como (Lee, et al., 2011), (Wu, et al., 2012) e (Gryk, et al., 2005) vimos que o material apresentava deficiência de lítio. Desta forma o cálculo dos defeitos intrínsecos como o Frenkel, Schottky, Pseudo Schottky e Anti-Schottky não pode explicar essa deficiência sendo necessário a construção de outros modelos de defeitos que envolvam deficiência de lítio.

Em seguida estudamos os efeitos da inserção de íons dopantes divalentes e trivalentes na matriz do LiTaO_3 . Observamos que todos os íons divalentes estudados incorporam tanto o sítio de lítio quanto o de tântalo. Evidências experimentais confirmam nossos cálculos para Mg^{2+} (Hu, et al., 2011), Zn^{2+} (Zheng et al., 2010), Mn^{2+} (Castrejón et al., 1998), Co^{2+} (Assani, et al., 2009), entre outros. Para os dopantes trivalentes, observamos que a maioria dos dopantes incorporam tanto o sítio de lítio quanto o de tântalo, com exceção apenas do Pr^{3+} . Evidências experimentais que comprovam que o Cr^{3+} (Sokólska et al., 1998) e (Ryba-Romanowski, et al., 1997) e Eu^{3+} (Gasparotto, et al., 2009) incorporam tanto o sítio do Li^+ quanto o sítio do Ta^{5+} . Encontramos, também evidências que mostram que o Pr^{3+} (Gryk, et al., 2005) incorporará o sítio de lítio compensado por vacância de lítio. O que está de acordo com os resultados apresentados nesse trabalho.

Por último, estudamos o efeito da concentração de Eu^{3+} e Nd^{3+} na matriz de LiTaO_3 através do método de abordagem de campo médio. Nossos cálculos preveem que ao dopar o LiTaO_3 com o Eu^{3+} , ele incorporará no sítio de lítio e tântalo igualmente independente da concentração de dopante. Enquanto que Gasparotto afirma que para baixas concentrações ele incorpora ambos os sítios e conforme aumenta a concentração

de dopante, ele tem preferência pelo sítio de tântalo. Atribuímos isso à maneira em que Gasparotto dopou o LiTaO_3 .

BIBLIOGRAFIA

- Abedin, K., Tsuritani, T., Sato, M., & Ito, H. (1997). *Appl. Phys. Lett.* 70 .
- ABRAHAM, S. C., & BEBNSTEIN, J. L. (1967). *FERROELECTRIC LITHIUM TANTALATE-1. SINGLE CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION STUDY AT 24°C.*
- Adhav, S. R., Adhav, R. S., & Vaart, H. v. (1981). Traveling wave amplitude modulator with 1 -GHz bandwidth for coherent light optical communication. *Applied Optics* 20, 867.
- Amaral, J. B. (2013). *Simulação computacional de tungstatos tipo Scheelita para aplicações ópticas.*
- Andrioli, B. D. (2011). *Obtenção e Caracterização Óptica e Elétrica de LaTaO₄ e LiTaO₃ puros e dopados com Eu³⁺.* Araraquara.
- Araujo, R. M. (2010). *MODELAGEM COMPUTACIONAL DOS DEFEITOS SUBSTITUCIONAIS E PROPRIEDADES ÓPTICAS NO LiNbO₃.* São Cristóvão.
- Araujo, R. M., Lengyel, K., Jackson, R. A., Kovacs, L., & Valerio, M. E. (2006). *A computational study of intrinsic and extrinsic defects in LiNbO₃.*
- Ashkin, A., Boyd, J. M., Dziedzic, R. G., Smith, J. M., Ballman, R. G., Levinstein, A. A., & Nassau, H. J. (1966). *Appl. Phys. Lett.* 9, 72.
- Assani, A., Lotfi, E. M., Bourson, P., Aillerie, M., Lahbabi, B., Zriouil, M., & Elouadi, B. (2009). Raman study of LiTaO₃-related non-stoichiometric solid solutions isolated inside the ternary systems Li₂O–Ta₂O₅–(M'O)₂ with M'=Mn, Co. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.*
- Born, M., & Mayer., J. E. (1932). *Z. Physik* v. 75, 1-18.
- BRACCO, R., MACRO, C., & MORLOTTI, R. (1995). PHOTO-STIMULATED X-RAY LUMINESCENCE IN LiTaO₃ : Tb³⁺ BASED GREEN EMITTING PHOSPHORS. *Radiation effects and Defects in Solid.*
- Burlot, R., Moncorgé, R., Manaa, H., Boulon, G., Guyot, Y., Solé, J. G., & Cochet-Muchy, D. (1996). Spectroscopic investigation of Nd³⁺ ion in LiNbO₃, MgO:LiNbO₃ and LiTaO₃ single crystals relevant for laser applications. *Optical Materials*, 313-330.
- Catlow, C. (1982). Theory of Simulation methods for lattice and defect energy calculations in crystal. *Lecture Notes in Physics - Computer simulation of Solids* v. 166, 3-20.
- Cheng, Z. X., Kimura, H., Ozawa, K., Miyazaki, A., & Kanna, C. V. (2005). *Journal of Alloys and Compounds* 402, 208.

- Danner, J. C., Ranon, U., & Stamires, D. N. (1968). ESR OF Mn^{2+} IN FERROELECTRIC $LiTaO_3$ AND $LiNbO_3$ SINGLE CRYSTALS. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS* vol. 2.
- Davies, R., Islam, M., & Gale, J. (1999). Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates. *Solid State Ionics* 126, 323–335.
- Denton, R. T., Chen, F. S., & A. A. Ballnam. (1967). *J. Appl. Phys.* 38, 1161.
- Dolev, I., Ganany-Padowicz, A., Gayer, O., Arie, A., Mangin, J., & Gadret, G. (2009). Linear and nonlinear optical properties of $MgO:LiTaO_3$. *Applied Physic B*, 423–432.
- Dominiak-Dzik, G., Iab, S. G., Zawadzky, J., Ryba-Romanowski, W., Lukasiewicz, T., & Świrkowicz, M. (16 de Julho de 1998). Spectroscopic properties of holmium doped $LiTaO_3$ crystals. *J. Phys.: Condens. Matter*.
- Eiras, J. A. (s.d.). Materiais Piezoelétricos. Em *Sensores: Teoria e aplicações*.
- Ewald, P. (1921). *Ann. Phys.*, v. 64, 253-287.
- Fang, S., Ma, D., Zhang, T., Ling, F., & Wang, B. (20 de abril de 2005). Growth and optical properties of Mg, Fe Co-doped $LiTaO_3$ crystal. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*.
- Fang, S., Wang, B., Zhang, T., Ling, F., & Wang, R. (2006). Growth and photorefractive properties of Zn, Fe double-doped $LiTaO_3$ crystal. *Optical Materials* 28, 207–211.
- Fraser, D. B., & Warner, A. W. (1966). Lithium Niobate : A High-Temperature Piezoelectric Transducer Material . *Journal of Applied Physics* 37, 3853.
- Gahagan, K. T., Gopalan, V., Robinson, J. M., Jia, Q. X., Mitchell, T. E., Kawas, M. J., . . . Stancil, D. D. (1999). Integrated electro-optic lens/scanner in a $LiTaO_3$ single crystal. *Applied Optics* 38, pp. 1186-1190.
- Gale, J. D. (1996). Empirical potential derivation for ionic materials. *Phil. Mag. B*, v. 73, p. 3.
- Gale, J. D. (1997). GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *JCS Faraday Trans.*, v. 93, p. 629.
- GALE, J. D., & ROHL, A. L. (2003). *Mol. Simul.*, v. 29, p. 291.
- Gasparotto, G. (2007). *Luminescência e propriedades estruturais de $LiTaO_3$ nanoestruturado dopado com Európio(III) ou Európio(III) e Magnésio*.
- Gasparotto, G., Cebim, M. A., Goes, M. S., Lima, S. A., Davolos, M. R., Varela, J. A., . . . Zaghe, M. A. (2009). *Correlation between the spectroscopic and structural properties with the occupation of Eu^{3+} sites in powdered Eu^{3+} -doped $LiTaO_3$ prepared by the Pechini method*.

- Gasparotto, G., Lima, S., Davolos, M., Varela, J., Longo, E., & Zaghete, M. (2008). Luminescence properties of Eu^{3+} - and Mg^{2+} -doped LiTaO_3 obtained via the polymeric precursor method. *Journal of Luminescence* 128, 1606–1610.
- Glass, A. M. (15 de Fevereiro de 1969). Optical Spectra of Cr^{3+} Impurity Ions in Ferroelectric LiNbO_3 and LiTaO_3 . *The Journal of Chemical Physics*.
- Glockner, R., Islam, M., & Norby, T. (1999). Protons and other defects in BaCeO_3 : a computational study. *Solid State Ionics* 122, 145–156.
- Gong, J., C. C., Yin, J. G., Hu, P. C., He, X. M., & Hang, Y. (2012). Optical Properties of Tm, Mg:LiTaO₃ Laser Crystal. *Laser Physics* 22, 455–460.
- Graham, R. A. (1977). Second- and third-order piezoelectric stress constants of lithium niobate as determined by the impact-loading technique. *J. Appl. Phys.* 48, 2153.
- Gruber, J. B., Allik, T. H., Sardarc, D. K., Yow, R. M., Scripsick, M., & Wechsler, B. (27 de outubro de 2006). Crystal growth and spectroscopic characterization of Yb^{3+} :LiTaO₃. *Journal of Luminescence*.
- Gryk, W., Dujardin, C., Joubert, M.-F., Ryba–Romanowski, W., Malinowski, M., & Grinberg, M. (2005). Pressure effect on luminescence dynamics in Pr^{3+} -doped LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals.
- Holm, A., Sturzer, Q., Xu, Y., & Weigel, R. (1996). *Microelectron. Eng.* 31, 123.
- Hsu, W. T., Chen, Z. B., Wu, C. C., Choubey, R. K., & Lan, C. W. (2012). Optical Properties of Mg, Fe, Co-Doped Near-Stoichiometric LiTaO₃ Single Crystals. *Materials*, pp. 227-238.
- Hu, P., Hang, Y., Li, R., Gong, J., Yin, J., Zhao, C., . . . Chen, W. (2011). 1.083 μm laser operation in Nd,Mg:LiTaO₃ crystal. *Laser Phys. Lett.* 8, 710–714.
- Hu, P., Zhang, L., Xiong, J., Yin, J., Zhao, C., & He, X. (2011). Optical properties of MgO doped near-stoichiometric LiTaO₃ single crystals.
- Jackson, R. A., & Valério, M. E. (2005). A new interatomic potential for the ferroelectric and paraelectric phases of LiNbO_3 .
- Kaczmarek, S., Swirkowicz, M., Jablonski, R., Lukasiewicz, T., & Kwasny, M. (Abril de 2000). Growth and characterization of lithium tantalate single crystals doped with Ho, Tm, Nd, Yb, Pr and doped by diffusion with Cr and Cu. *Journal of Alloys and Compounds*.
- Kim, B., Kang, G., Yoon, J., & J.H. Ro, J. (2000). *Phys. Chem. Solids* 61, 637.
- Kratzig, E., & Buse, K. (2003). *Top. Appl. Phys.* 86, 23.
- Kratzig, E., & Orłowski, R. (1978). *Appl. Phys.* 15, 133.
- Kratzig, E., & Orłowski, R. (1980). Reduction of optical damage effects in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Optical and Quantum Electronics* 12, 495-498.

- Lee, D. (2010). *STRUCTURE AND DYNAMICS OF INTERFACES IN ORGANIC AND INORGANIC MATERIALS USING ATOMIC LEVEL SIMULATION*.
- Lee, D., Xu, H., Dierolf, V., Gopalan, V., & Phillpot, S. R. (2011). *Shape of ferroelectric domains in LiNbO₃ and LiTaO₃ from defect/domainwall interactions*.
- Lidiard, A., & Norgett, M. (1972). *Computational Solid State Physics*, 385.
- Liu, X. (2013). Influence of Sc ions on optical properties of Ce:LiTaO₃ crystals. *Optik* 124, 3646– 3648.
- Loyo-Menoyo, M., Keeble, D. J., Furukawa, Y., & Kitamura, K. (2005). Electron paramagnetic resonance of Cr 3 + in near-stoichiometric LiTaO₃. *Journal of Applied Physics* 97.
- LUKASIEWICZ, T., RYBA-ROMANOWSKI, W., SOKÓLSKA, J., SWIRKOWICZ, M., GOLAB, S., & GALAZKA, Z. (2001). Growth and Optical Properties of Doped LiTaO₃ Single Crystals. *Crystal Research and Technology* .
- Maaider, K., Jennane, A., Masaif, N., & Khalil, A. (2011). *Curie Temperature of Non-Stoichiometric Ni-Doped Lithium Tantalate*.
- Mignotte, C. (2005). Proton and helium implanted waveguides in pure and Nd-doped lithium tantalate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 55-59.
- Mizuuchi, K., & Yamamoto, K. (1995). *Appl. Phys. Lett.* 66, 2943.
- Moses, A. (1978). *The Practicing Scientist's Handbook*. New York.
- Mott, N., & Littleton, M. (1938). *Trans. Faraday Soc.* 34, 485.
- Muthurajan, H., Kumar, H., Natarajan, N., & Ravi, V. (2008). A novel technique to prepare LiTaO₃ at low temperature. *Ceramics International* 34, 669–670.
- Nakamura, M., Takekawa, S., & Kitamura, K. (19 de Junho de 2010). Anisotropy of thermal conductivities in non- and Mg-doped near-stoichiometric LiTaO₃ crystals. *Optical Materials*.
- Norgett, M. (1972). *AERE Harwell Report R.701*.
- Ohmori, Y., Yasojima, Y., & Inuishi, Y. (1974). *Appi. Phys. Lett.*, 716.
- Paul, M., Tabuchi, M., & West, A. R. (1997). Defect Structure of Ni,Co-Doped LiNbO₃ and LiTaO₃. *Chemical Materials* .
- Prado, R. M., & Paschoal, C. W. (2011). MODELAGEM ATOMÍSTICA CLÁSSICA DE PROPRIEDADES FÍSICAS E TRANSIÇÕES DE FASE ESTRUTURAIS EM MONOCRISTAIS. *Cadernos de pesquisa*.
- Putley, E. H. (1980). THE POSSIBILITY OF BACKGROUND LIMITED PYROELECTRIC DETECTORS. *Infrared Physics Vol. 20*, 149-156.

- Rauber. (1978). Chemistry and Physics of Lithium Niobate. *Current Topics in Materials Science*.
- Ravez, J., Joo, G., & Bonnet, J. (1988). *Ferroelectrics* 81.
- Risk, W. P., Gosnell, T. R., & Nurmikko, A. V. (2003.). *Compact Blue-Green Lasers*. Cambridge.
- Ruiz-Trejoa, E., Islam, M., & Kilnera, J. (1999). Atomistic simulation of defects and ion migration in LaYO₃. *Solid State Ionics* 123, 121–129.
- Ryba-Romanowski, W., Gołab, S., Pisarski, W. A., Dominiak-Dzik, G., Palatnikov, M. N., Sidorov, N. V., & Kalinnikov, V. T. (1997 de Março de 1997). Influence of temperature on the optical properties of LiTaO₃:Cr. *Applied Physics Letters*.
- Ryba-Romanowski, W., Sokolska, I., Dominiak-Dzik, G., & Golab, S. (2000). Investigation of LiXO (X=Nb, Ta) crystals doped with luminescent ions Recent results. *Journal of Alloys and Compounds*, 152–157.
- Ryba-Romanowski, W., Sokólska, I., Gołab, S., & Łukasiewicz, T. (1997). Photoluminescence of LiTaO₃:Pr. *Applied Physics Letters*.
- Santos, R. D. (2013). *Modelagem computacional dos defeitos substitucionais na hidroxiapatita*.
- Shannon, R. D. (1976). *Acta Cryst., A*, v. 32, 751-767.
- Shi, L., Li, C., Shen, Q., & Qiu, Z. (2014). White upconversion emission in Er³⁺/Yb³⁺/Tm³⁺ codoped LiTaO₃ polycrystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 105–109.
- Sinclair, D., & West, A. (1989). *Physical Review B* 39.
- Smith, H. M. (1977). *Holographic Recording Materials*. Berlin.
- Sokolska, I. (2002). *J. Alloys Compd.* 341, 288.
- Sokólska, I., Gol, S., & Ryba-Romanowski, W. (13 de Janeiro de 1998). Optical spectroscopy of doped LiTaO₃ crystals. *Spectrochimica Acta Part A*.
- Sokolska, I., Kuck, S., Dzik, G., & Baba, M. (2001). *J. Alloys Compd.*, 323–324.
- Sokólska, I., Ryba-Romanowski, W., Gołab, S., Baba, M., & Łukasiewicz, T. (1998). Spectroscopic assessment of LiTaO₃ : Tm³⁺ as a potential diode-pumped laser near 1.9 μm. *Journal of Applied Physics* 84, 5348.
- Sokolska, I., Ryba-Romanowski, W., Gołab, S., Baba, M., & Swirkowicz, M. (2000). Spectroscopy of LiTaO₃:Tm³⁺ crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61, 1573–1581.
- Sokólskay, I., Ryba-Romanowski, W., Golab, S., Łukasiewicz, T., & Swirkowicz, M. (21 de Março de 1997). Spectroscopy of LiTaO₃: Pr³⁺ crystals. *J. Phys. Condens. Matter* 9.

- Song, I., Shin, H., Cheong, M., Myoung, J., & Lee, M. (2004). Diffusion of Zn in stoichiometric LiTaO₃. *Journal of Crystal Growth* 270, 568–572.
- Stokowski, S. E. (1976). Temperature noise and dielectric loss in pyroelectric detectors. *Applied Physics Letters* 29, 393.
- Takanaga, I., & Kushibiki, J.-i. (1999). Elastic constants of multidomain LiTaO₃ crystal. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*.
- Tarafder, A., Annapurna, K., Chaliha, R. S., Tiwari, V. S., Gupta, P. K., & Karmakar, B. (2009). Processing and Properties of Eu³⁺:LiTaO₃ Transparent Glass–Ceramic Nanocomposites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 [9], 1934–1939.
- Tarafder, A., Annapurna, K., Chaliha, R. S., Tiwari, V. S., Gupta, P. K., & Karmakar, B. (2010). Structure, dielectric and optical properties of Nd³⁺-doped LiTaO₃ transparent ferroelectric glass–ceramic nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds*, pp. 281-288.
- Verber, C. M., Hortman, N. F., & Glass, A. M. (1977). *Appl. Phys. Lett.* 30, 272.
- Villafuerte-Castrejón, M. E., Azamar-Barrios, J. A., & Bartolo-Pérez, P. (1998). *Study of the Solid Solutions of LiNbO₃ and LiTaO₃ with Mn²⁺*.
- Wagner, C., & Schottky, W. (1930). *Z. Physik. Chem.*, B11, 163.
- Wang, K.-M., Chen, F., Hu, H., Zhang, J.-H., & Lu, F. (2001). *Opt. Commun.* 196, 215.
- Warner, A. W., Onoe, M., & Coquin, G. A. (1966). Determination of Elastic and Piezoelectric Constants for Crystals in Class (3m). *J. Acoust. Soc. Am.* 42, 1223.
- Whatmore, R. W. (1986). Pyroelectric devices and materials. *Rep. Prog. Phys.* 49, 1335-1386.
- Wu, C. C., Hsu, W. T., Chen, Z. B., Choubey, R. K., & Lan, C. W. (2011). Crystal growth, VTE treatment, and characterizations of Nd-doped LiTaO₃. *Journal of Crystal Growth*, 649–652.
- Wu, J., Che, Z., Choubeya, R., & Lan, C. (2012). *On the study of zinc doping in congruent LiTaO₃ crystals*.
- Wu, J., Davies, R. A., Islam, M. S., & Haile, S. M. (2005). Atomistic Study of Doped BaCeO₃: Dopant Site-Selectivity and Cation Nonstoichiometry. *Chem. Mater.* 17, 846-851.
- Xu, Y. H. (1991). *Ferroelectric materials and their applications*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- Yamada, T., Iwasaki, H., & Nihzaki, N. (1969). Piezoelectric and Elastic Properties of Lithium Niobate Single Crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.* 6, 1127.
- Yamanaka, T., Nakamoto, Y., Takei, F., Ahart, M., Mao, H.-k., & Hemley, R. J. (2016). Pressure-induced ferroelectric to paraelectric transition in LiTaO₃ and (Li,Mg)TaO₃. *Journal of Applied Physics* 119.

- Yang, M., Xiao-Xuan, W., & Wen-Chen, Z. (2008). *EPR parameters and defect structures for the Co^{2+} ions in LiNbO_3 and LiTaO_3 crystals.*
- Youssef, S., Asmar, R. A., Podlecki, J., Sorli, B., & Foucaran, A. (2008). *The European Physical Journal Applied Physics* 43, 65.
- Yue, W., & Yi-jian, J. (2003). Crystal orientation dependence of piezoelectric properties in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Optical Materials* 23, 403–408.
- Zhang, P., Hang, Y., Gong, J., Zhao, C., Yin, J., & Zhang, L. (2013). Growth, optical characterization and evaluation of laser properties of Yb^{3+} , Mg^{2+} : LiTaO_3 crystal. *Journal of Crystal Growth* 364, 57-61.
- Zhang, T., Dong, Y.-T., Geng, T., Dai, Q., & Xu, Y.-H. (2009). *Growth and holographic data storage properties of near-stoichiometric LiTaO_3 crystals doped with Mn.*
- Zheng, F., Liu, H., Liu, D., Yao, S., Yan, T., & Wang, J. (2009). *J. Alloys Compd.* 477, 688.
- Zheng, W., Wan, D., & Xu., Y. (2010). *Growth and property of Zn-doped near-stoichiometric LiTaO_3 crystal.*
- Zheng, W.-C. (1998). Investigations of the EPR Zero-Field Splitting and Local Geometry for Mn^{2+} Ion in LiTaO_3 Crystal. *phys. stat. sol. (b)* 205, 627.
- Zhu, S., Zhu, Y., Yang, Z., Wang, H., Zhang, Z., Hong, J., Ming, N. (1995). *Appl. Phys. Lett.* 67, 320.

APÊNDICE A

Neste apêndice são apresentadas todas as energias de solução para cada fator de ocupação das concentrações de 0,25, 0,50 e 1,00 mol % de európio e neodímio no LiTaO_3 .

Tabela 26: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,0025mol de Eu^{3+}

$C = Eu_{Li}^{\bullet\bullet} + Eu_{Ta}'' = 0,0025$				
$Eu_{Li}^{\bullet\bullet} < Eu_{Ta}''$				
Li^+	$Eu_{Li}^{\bullet\bullet}$	Ta^{5+}	Eu_{Ta}''	Energia de solução (eV)
0,99975	0,00025	0,99775	0,00225	0,14
0,99950	0,00050	0,99800	0,00200	0,13
0,99925	0,00075	0,99825	0,00175	0,125
0,99900	0,00100	0,99850	0,00150	0,116
0,99875	0,00125	0,99875	0,00125	0,107
$Eu_{Li}^{\bullet\bullet} > Eu_{Ta}''$				
Li^+	$Eu_{Li}^{\bullet\bullet}$	Ta^{5+}	Eu_{Ta}''	Energia de solução (eV)
0,99750	0,00150	0,99900	0,00100	0,111
0,99625	0,00175	0,99925	0,00075	0,115
0,99500	0,00200	0,99950	0,00050	0,120
0,99375	0,00225	0,99975	0,00025	0,124
0,99250	0,00250	1,00000	0,00000	0,128

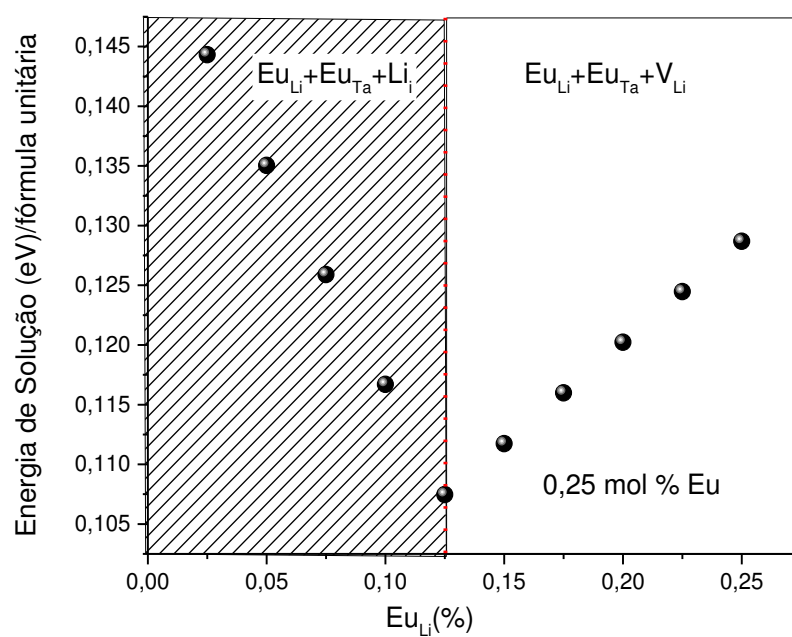


Figura 24: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Eu^{3+} no sítio de Li^+ (0,25 mol %)

Tabela 27: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,005mol de Eu^{3+}

$C = Eu_{Li}^{\ddot{}} + Eu_{Ta}^{\prime\prime} = 0,005$				
$Eu_{Li}^{\ddot{}} < Eu_{Ta}^{\prime\prime}$				
Li^+	$Eu_{Li}^{\ddot{}}$	Ta^{5+}	$Eu_{Ta}^{\prime\prime}$	Energia de solução (eV)
0,99950	0,00050	0,99550	0,00450	0,23517
0,99900	0,00100	0,99600	0,00400	0,21723
0,99850	0,00150	0,99650	0,00350	0,19912
0,99800	0,00200	0,99700	0,00300	0,18084
0,99750	0,00250	0,99750	0,00250	0,16221
$Eu_{Li}^{\ddot{}} > Eu_{Ta}^{\prime\prime}$				
Li^+	$Eu_{Li}^{\ddot{}}$	Ta^{5+}	$Eu_{Ta}^{\prime\prime}$	Energia de solução (eV)
0,99500	0,00300	0,99800	0,00200	0,17075
0,99250	0,00350	0,99850	0,00150	0,17925
0,99000	0,00400	0,99900	0,00100	0,18769
0,98750	0,00450	0,99950	0,00050	0,19608
0,98500	0,00500	1,00000	0,00000	0,20442

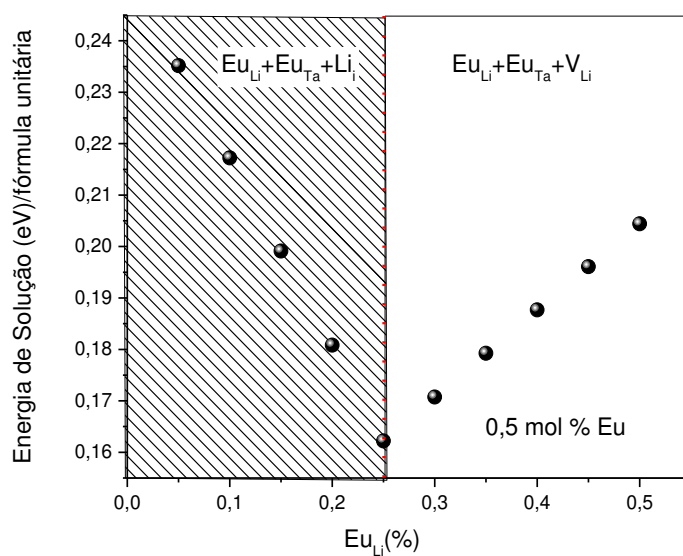


Figura 25: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Eu^{3+} no sítio de Li^+ (0,5 mol %)

Tabela 28: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,01mol de Eu^{3+}

$C = Eu_{Li}^{\bullet\bullet} + Eu_{Ta}'' = 0,01$				
$Eu_{Li}^{\bullet\bullet} < Eu_{Ta}''$				
Li^+	$Eu_{Li}^{\bullet\bullet}$	Ta^{5+}	Eu_{Ta}''	Energia de solução (eV)
0,99900	0,00100	0,99100	0,00900	0,41472
0,99800	0,00200	0,99200	0,00800	0,37985
0,99700	0,00300	0,99300	0,00700	0,34434
0,99600	0,00400	0,99400	0,00600	0,30817
0,99500	0,00500	0,99500	0,00500	0,27213
$Eu_{Li}^{\bullet\bullet} > Eu_{Ta}''$				
Li^+	$Eu_{Li}^{\bullet\bullet}$	Ta^{5+}	Eu_{Ta}''	Energia de solução (eV)
0,99000	0,00600	0,99600	0,00400	0,28842
0,98500	0,00700	0,99700	0,00300	0,30534
0,98000	0,00800	0,99800	0,00200	0,32206
0,97500	0,00900	0,99900	0,00100	0,33866
0,97000	0,01000	1,00000	0,00000	0,35497

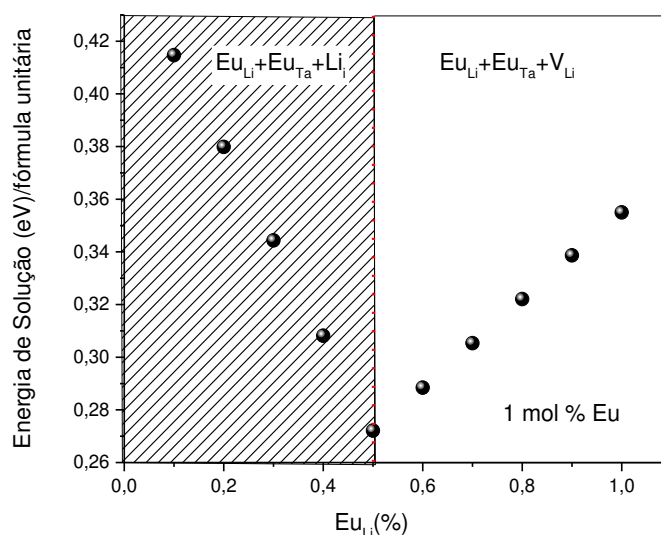


Figura 26: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Eu^{3+} no sítio de Li^+ (1,0 mol %)

Tabela 29: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,0025 mol de Nd^{3+}

$C = Nd_{Li}^{\bullet\bullet} + Nd_{Ta}'' = 0,0025$				
$Nd_{Li}^{\bullet\bullet} < Nd_{Ta}''$				
Li^+	$Nd_{Li}^{\bullet\bullet}$	Ta^{5+}	Nd_{Ta}''	Energia de solução (eV)
0,99975	0,00025	0,99775	0,00225	0,14569
0,99950	0,00050	0,99800	0,00200	0,13628
0,99925	0,00075	0,99825	0,00175	0,12684
0,99900	0,00100	0,99850	0,00150	0,11736
0,99875	0,00125	0,99875	0,00125	0,10783
$Nd_{Li}^{\bullet\bullet} > Nd_{Ta}''$				
Li^+	$Nd_{Li}^{\bullet\bullet}$	Ta^{5+}	Nd_{Ta}''	Energia de solução (eV)
0,99750	0,00150	0,99900	0,00100	0,11180
0,99625	0,00175	0,99925	0,00075	0,11576
0,99500	0,00200	0,99950	0,00050	0,11971
0,99375	0,00225	0,99975	0,00025	0,12364
0,99250	0,00250	1,00000	0,00000	0,12756

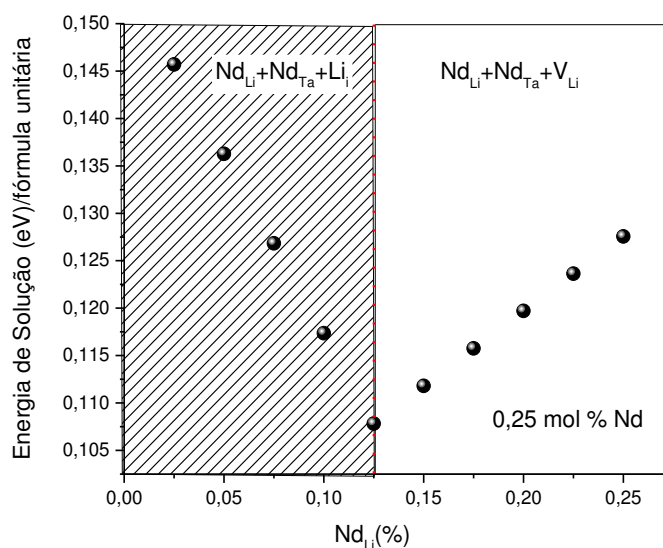


Figura 27: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Nd^{3+} no sítio de Li^+ (0,25 mol %)

Tabela 30: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,005 mol de Nd^{3+}

$C = Nd_{Li}^{\bullet\bullet} + Nd_{Ta}'' = 0,005$				
$Nd_{Li}^{\bullet\bullet} < Nd_{Ta}''$				
Li^+	$Nd_{Li}^{\bullet\bullet}$	Ta^{5+}	Nd_{Ta}''	Energia de solução (eV)
0,99950	0,00050	0,99550	0,00450	0,23819
0,99900	0,00100	0,99600	0,00400	0,21967
0,99850	0,00150	0,99650	0,00350	0,20098
0,99800	0,00200	0,99700	0,00300	0,18212
0,99750	0,00250	0,99750	0,00250	0,16290
$Nd_{Li}^{\bullet\bullet} > Nd_{Ta}''$				
Li^+	$Nd_{Li}^{\bullet\bullet}$	Ta^{5+}	Nd_{Ta}''	Energia de solução (eV)
0,99500	0,00300	0,99800	0,00200	0,17085
0,99250	0,00350	0,99850	0,00150	0,17875
0,99000	0,00400	0,99900	0,00100	0,18658
0,98750	0,00450	0,99950	0,00050	0,19436
0,98500	0,00500	1,00000	0,00000	0,20209

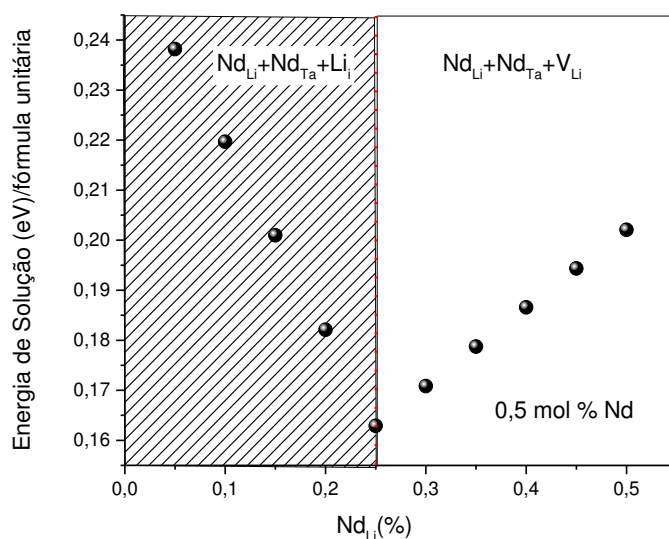


Figura 28: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Nd^{3+} no sítio de Li^+ (0,5 mol %)

Tabela 31: Configuração dos fatores de ocupação e energia de solução para 0,01 mol de Nd^{3+}

$C = Nd_{Li}^{\bullet\bullet} + Nd_{Ta}'' = 0,01$				
$Nd_{Li}^{\bullet\bullet} < Nd_{Ta}''$				
Li^+	$Nd_{Li}^{\bullet\bullet}$	Ta^{5+}	Nd_{Ta}''	Energia de solução (eV)
0,99900	0,00100	0,99100	0,00900	0,42064
0,99800	0,00200	0,99200	0,00800	0,38464
0,99700	0,00300	0,99300	0,00700	0,34798
0,99600	0,00400	0,99400	0,00600	0,31064
0,99500	0,00500	0,99500	0,00500	0,27258
$Nd_{Li}^{\bullet\bullet} > Nd_{Ta}''$				
Li^+	$Nd_{Li}^{\bullet\bullet}$	Ta^{5+}	Nd_{Ta}''	Energia de solução (eV)
0,99000	0,00600	0,99600	0,00400	0,28850
0,98500	0,00700	0,99700	0,00300	0,30418
0,98000	0,00800	0,99800	0,00200	0,31973
0,97500	0,00900	0,99900	0,00100	0,33496
0,97000	0,01000	1,00000	0,00000	0,34997

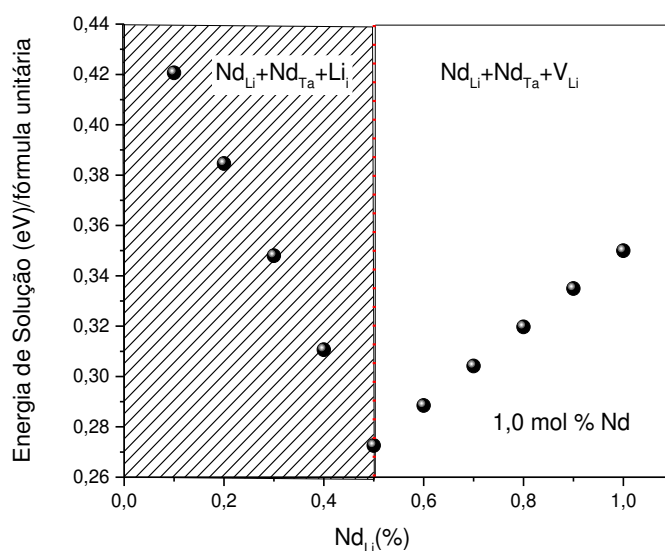


Figura 29: gráfico da energia de solução por fórmula unitária e fator de ocupação do Nd^{3+} no sítio de Li^+ (1,0 mol %)